ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 MAI 1936.

PRÉSIDENCE DE M. JEAN PERRIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Auguste Piccard**, professeur de l'Université de Bruxelles, qui assiste à la séance.

THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉLASTICITÉ. — *Sur les coefficients d'élasticité d'un solide anisotrope.* Note de M. **Léon Lecornu**.

Soient a_1, a_2, a_3 les dilatations linéaires et $2b_1$, $2b_2$, $2b_3$ les dilatations angulaires en un point d'un solide anisotrope. Admettons que les forces élastiques s'annulent en l'absence de forces extérieures. On compte alors 21 coefficients, qui sont ceux de la forme 2 W homogène en a_i^2, b_j^2, $a_i b_j$,

$$i = \begin{cases} 1 \\ 2 \\ 3 \end{cases} \qquad j = \begin{cases} 1 \\ 2; \\ 3 \end{cases}$$

W est le potentiel rapporté à l'unité de masse. Les tensions ont pour valeurs

$$n_i = \frac{\partial W}{\partial a_i}, \qquad t_j = \frac{1}{2}\frac{\partial W}{\partial b_j}.$$

Ceci rappelé, je me propose de préciser la nature des coefficients en question.

Soient, par rapport à un système arbitraire d'axes orthogonaux,

$$(1) \qquad a_1 x^2 + a_2 y^2 + a_3 z^2 + 2b_1 yz + 2b_2 zx + 2b_3 xy = 1,$$

$$(2) \qquad n_1 x^2 + n_2 y^2 + n_3 z^2 + 2t_1 yz + 2t_2 zx + 2t_3 nz = 1,$$

les équations des deux indicatrices (dilatations et tensions).

Pour un état donné d'équilibre ces deux quadriques forment un ensemble déterminé : leur orientation relative et leurs dimensions sont indépendantes du choix des axes. Cette condition est évidemment remplie en ce qui concerne l'orientation : car l'expression de l'angle de deux directions quelconque est invariable. Mais, à l'égard des dimensions, comme les tensions sont fonctions des dilatations, il faut y regarder de plus près.

Les inverses des carrés des axes principaux de chaque indicatrice sont les racines de l'équation dite en s, dont les coefficients constituent par conséquent des invariants. Écrivons

(3) $$s^3 - \theta_1 s^2 + \theta_2 s - \theta_3 = 0 \quad \text{pour la quadrique (1),}$$

(4) $$s^3 - \varphi_1 s^2 + \varphi_2 s - \varphi_3 = 0 \quad \text{pour la quadrique (2).}$$

Les θ, φ sont des polynomes homogènes en a_i, b_i. Leurs indices marquent leurs degrés.

Notons que θ_1 est la dilatation cubique $a_1 + a_2 + a_3$ indépendante des b_j.

Quand on fait coincider les axes de coordonnées avec les directions principales de la quadratique (1) on a simplement

$$\theta_1 = a_1 + a_2 + a_3, \qquad \theta_2 = a_1 a_2 + a_2 a_3 + a_3 a_1, \qquad \theta_3 = a_1 a_2 a_3.$$

Soit ω un quatrième invariant, fonction des a_i. Par élimination des a_i, on exprime ω en fonction de θ_1, θ_2, θ_3. Il n'existe donc que trois invariants indépendants, et ceci subsiste, en vertu de l'invariance, quel que soit le choix des axes.

Les φ, de même que les θ, ne pouvant changer que si l'état d'équilibre se trouve modifié par des forces extérieures, sont fonctions des θ.

Pour des raisons d'homogénéité, on doit avoir

(5) $$\begin{cases} \varphi_1 = L\theta_1, \\ \varphi_2 = M\theta_1^2 + N\theta_2, \\ \varphi_3 = P\theta_1^3 + Q\theta_1^2\theta_2 + R\theta_3, \end{cases}$$

L, M, N, P, Q, R désignant six facteurs indépendants des a, b et que nous appellerons pour abréger les facteurs L.

Dans le cas particulier de l'isotropie, pour lequel

$$n_i = \lambda\theta_1 + 2\mu a_i, \qquad t_j = 2\mu b_j,$$

on trouve aisément

$$L = 3\lambda + 2\mu, \qquad M = \lambda(3\lambda + 2\mu), \qquad N = 4\mu^2,$$
$$P = \lambda^2(\lambda + 2\mu), \qquad Q = 4\lambda\mu^2, \qquad R = 8\omega^3.$$

Pour un solide anisotrope, les tensions sont :

$$n_1 = A_1 a_1 + C_3 a_2 + C_2 a_3 + E_1 b_1 + F_3 b_2 + G_2 b_3,$$
$$n_2 = C_3 a_1 + A_2 a_2 + C_1 a_3 + G_3 b_1 + E_2 b_2 + F_1 b_3,$$
$$n_3 = C_2 a_1 + C_1 a_2 + A_3 a_3 + F_2 b_1 + G_1 b_2 + E_3 b_3,$$
$$2t_1 = B_1 b_1 + D_3 b_2 + D_2 b_3 + E_1 a_1 + G_3 a_2 + F_2 a_3,$$
$$2t_2 = D_3 b_1 + B_2 b_2 + D_1 b_3 + F_3 a_1 + E_2 a_2 + G_1 a_3,$$
$$2t_3 = D_2 b_1 + D_1 b_2 + B_3 b_3 + G_2 a_1 + F_1 a_2 + E_3 a_3$$

avec

$$21 \text{ coefficients} = A_i B_i C_i D_i E_i F_i G_i \qquad (i = 1, 2, 3).$$

Vu l'invariance des $\varphi_1 \theta$, il suffit que les équations (5) soient vérifiées lorsqu'on fait coïncider les axes de coordonnées avec les directions principales de la quadrique (1), de façon à annuler b_1, b_2, b_3. On fait ainsi disparaître les B et les D et il n'y a plus que 15 coefficients. Les équations (5) imposent $3 + 6 + 10 = 19$ conditions à ces 15 coefficients et aux 6 facteurs L. On peut commencer par éliminer ces derniers. Il reste alors 13 conditions devant être remplies par 15 coefficients, dont 2 demeurent arbitraires et dont sont fonctions les facteurs L.

Si maintenant on se sert d'axes quelconques, on voit reparaître les 6 coefficients B et D, en sorte que le nombre total des coefficients arbitraires s'élève à 8.

Sans pousser jusqu'au bout les calculs, signalons que la relation $\varphi_1 = L\theta_1$ entraîne les égalités

$$A_1 + C_3 + C_2 = C_3 + A_2 + C_1 = C_2 + C_1 + A_3,$$

d'où

$$A_1 - C_1 = A_2 - C_2 = A_3 - C_3.$$

Il reste à examiner une question importante. En faisant intervenir la quadrique (1), j'ai obtenu des coefficients d'élasticité susceptibles de varier avec l'orientation de cette surface par rapport au solide.

On peut changer cette orientation en modifiant, au moyen des forces extérieures, les six quantités a, b. En s'arrangeant pour conserver, dans cette opération, les valeurs de θ_1, θ_2, θ_3, les dimensions de la quadrique (1) ne sont pas altérées. Si les coefficients restaient alors les mêmes, il faudrait conclure, contre toute vraisemblance, que les tensions sont indépendantes de la direction des axes principaux de dilatation. Interrogeons à cet égard la théorie moléculaire.

Cauchy a calculé, dans l'hypothèse des forces centrales, la résultante des forces agissant sur une molécule d'un solide anisotrope, de la part des

molécules voisines, quand celui-ci est écarté de son état d'équilibre naturel.

D'autre part les tensions éprouvées par un élément superficiel σ résultent, suivant Navier, de toutes les forces moléculaires dont la ligne d'action traverse cet élément. Lamé a proposé une autre définition. Poincaré [1] en a indiqué une troisième; mais il a fait voir qu'en réalité, pourvu que σ soit très grand vis-à-vis du rayon d'action moléculaire, toutes ces définitions sont équivalentes. En adoptant, par exemple, celle de Navier, les formules de Cauchy conduisent, pour l'expression des tensions, à des sommations fort compliquées, confirmant que les coefficients d'élasticité varient avec l'orientation relative du solide et des axes de coordonnées. Ce sont donc des fonctions des trois paramètres dont dépend cette orientation.

Vu l'ignorance où l'on est, en général, touchant la structure de l'édifice moléculaire, l'expérience est seule capable de renseigner, pour chaque corps, sur l'allure de ces fonctions. Il ne faut pas demander à la Théorie mathématique de l'Élasticité ce qu'elle est incapable de donner.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acide cyanique par l'action du phosgène sur l'ammoniac.* Note de MM. **Richard Fosse**, **Paul De Graeve** et **Paul-Émile Thomas**.

De nombreux auteurs ont, depuis longtemps, constaté que le phosgène et l'ammoniac engendrent l'urée : Natanson (1856), Bouchardat (1869), Fenton (1879), Hantsch et Stuer (1905), E. A. Werner (1918).

D'après la plupart d'entre eux et les Traités de chimie, l'urée se produirait ainsi *directement* entre une molécule d'oxychlorure de carbone et *deux* molécules d'ammoniac :

$$\mathrm{CO}\begin{matrix}\diagup \mathrm{Cl} + \mathrm{H} - \mathrm{NH}^2 \\ \diagdown \mathrm{Cl} + \mathrm{H} - \mathrm{NH}^2\end{matrix} \rightarrow \mathrm{CO}\begin{matrix}\diagup \mathrm{NH}^2 \\ \diagdown \mathrm{NH}^2\end{matrix} + 2\,\mathrm{HCl}.$$

Le mécanisme de sa formation serait semblable à celui qui donne naissance aux amides par l'action des chlorures d'acides sur l'ammoniac

$$\mathrm{R} - \mathrm{CO} - \mathrm{Cl} + \mathrm{H} - \mathrm{NH}^2 \rightarrow \mathrm{R} - \mathrm{CO} - \mathrm{NH}^2 + \mathrm{HCl}.$$

A côté de l'urée bien d'autres corps apparaissent : l'acide cyanurique,

---

[1] *Leçons sur la Théorie de l'Élasticité*, Paris, 1892, p. 78.

l'acide mélanurénique, la guanidine (Bouchardat), la cyamélide (Stuer) et le biuret (E. A. Werner).

Dans l'action du gaz ammoniac sec sur le phosgène en solution benzénique, Werner obtient cinq des six substances énumérées, dans les proportions suivantes [1] :

	I.	II.	III.
Température	20°-25°.	40°-50°.	65°-70°.
Produits formés pour 100 :			
Urée	31,7	37,3	41,2
Biuret	14,4	10,1	7,8
Ammélide	7,65	8,6	10,6
Acide cyanurique	3,45	6,4	5,98
Cyamélide	0,69	trace	–

Ce savant pense que l'acide cyanique doit se former d'abord, puis engendrer, d'après les schémas qui suivent :

l'urée

$$CONH, NH^3 \rightarrow NH^2.CO.NH^2;$$

le biuret

$$NH^2.CO.NH^2 + CONH \rightarrow NH^2.CO.NH.CO.NH^2;$$

l'acide cyanurique

$$NH\left\langle\begin{matrix}CO-NH^2\\CO-NH^2\end{matrix}\right. + CONH \rightarrow NH\left\langle\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}\right\rangle CO + NH^3.$$

L'hypothèse de la formation de l'acide cyanique gagne encore en vraisemblance, si l'on invoque à son appui le fait de la préparation bien connue d'un de ses dérivés, l'isocyanate de phényle, aux dépens du phosgène et de l'aniline :

$$CO\left\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\rangle N.C^6H^5 \rightarrow CO:N.C^6H^5 + 2HCl.$$

Mais, jusqu'ici, il n'existait aucune preuve de la formation de l'acide cyanique par l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'ammoniac.

Pour réaliser cette synthèse absolument nouvelle, il suffit de recevoir, à froid, le premier corps dans une solution aqueuse du second. On démontre aisément l'existence de la carbimide dans la liqueur par ses réactions caractéristiques et par l'analyse quantitative élémentaire de son sel d'argent, isolé à l'état pur.

Ces résultats ont pu être acquis grâce aux méthodes qui ont permis à

(1) E.-A. Werner, *The chemistry of urea*, Londres, 1923, p. 61.

l'un de nous de révéler l'origine et le mécanisme de la formation artificielle de l'urée par oxydation et de réaliser la synthèse très générale de l'acide cyanique en oxydant les substances organiques et l'ammoniac [1].

1. *Synthèse d'une substance uréogène par l'action du phosgène sur la solution aqueuse d'ammoniaque.* — Tandis que les auteurs précités obtiennent *directement* l'urée par réaction de ces deux corps à l'état gazeux ou en milieu anhydre, nos expériences établissent, au contraire, qu'il ne s'en produit point trace, à froid, avec l'ammoniaque en solution aqueuse. L'urée n'apparaît que par chauffage ou abandon à la température ordinaire de la solution ammoniacale d'oxychlorure de carbone.

Expérience. — Dans de l'ammoniaque concentrée (5 gouttes), refroidie par de la glace, introduire une très petite quantité de solution toluénique de phosgène (2 gouttes ou 1/24e de centimètre cube), ajouter de l'eau (5^{cm^3}), de l'acide acétique (10^{cm^3}) et du xanthydrol méthylique à 1/10e ($0^{cm^3},75$). Le mélange reste absolument limpide, même après 6 heures d'abandon à la température ordinaire.

Le xanthyl-urée se précipite, au contraire, rapidement et abondamment si l'oxychlorure et l'ammoniaque ont été préalablement chauffés avant de recevoir l'acide acétique et le xanthydrol. On recueille ainsi $18^{mg},5$ de xanthylurée.

2. *Caractérisation de l'acide cyanique dans la solution ammoniacale de phosgène par la formation ou la non-formation d'urée.* — Les conditions dans lesquelles une solution produit ou ne produit point l'urée permettent d'y déceler et aussi d'y doser la carbimide, même s'il ne s'agit que de fort petites quantités.

Tandis que la liqueur ammoniacale de phosgène non chauffée ne précipite pas le xanthydrol acétique, elle dépose, au contraire, la combinaison xanthylée de l'urée, si elle a été préalablement maintenue 30 minutes à 90°.

D'autre part la même solution, acidulée par NO^3H et portée à 100°, perd la faculté d'engendrer l'urée par chauffage en milieu ammoniacal, par suite de la destruction de l'acide cyanique en acide carbonique et ammoniaque :

$$CONH + H^2O = CO^2 + NH^3.$$

Il a été précédemment établi que le cyanate d'ammonium, soumis à l'action de la chaleur, en milieu ammoniacal, se transforme intégralement en urée [2]. Puisque la solution ammoniacale de phosgène, préparée à froid,

---

[1] R. Fosse, *L'Urée*, Paris, 1928, p. 100-160.

ne contient pas d'urée, le poids de ce corps recueilli après chauffage représente exactement sa concentration en cyanate d'ammonium.

3. *Caractérisation de l'acide cyanique par la formation de son sel bleu cobaltipotassique.* — Recevoir dans l'ammoniaque concentrée (1^{cm^3}), la solution de phosgène dans le toluène (1^{cm^3}), ajouter de l'eau (deux fois son volume), passer à travers filtre mouillé et traiter le filtrat par une pastille de potasse et de l'alcool absolu. Si l'on triture quelques gouttes du liquide filtré avec un peu d'acétate de cobalt, on voit aussitôt se déclarer une très forte coloration bleue, due à la formation du cyanate cobaltipotassique, découvert par Blomstrand : $Co.(CON)^2, 2CONK$.

4. *Identification de l'acide cyanique par l'analyse quantitative de son sel d'argent isolé à l'état pur.* — Ajouter du nitrate d'argent N (environ 5^{cm^3}) jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité à la liqueur obtenue en filtrant le mélange : ammoniaque à 22° (1^{cm^3}), solution toluénique de phosgène (1^{cm^3}), eau (5^{cm^3}). Essorer et laver le dépôt formé d'AgCl et de CONAg, l'épuiser à l'eau bouillante pour dissoudre le cyanate. Celui-ci se dépose cristallisé par filtration et refroidissement. Après une deuxième cristallisation dans le même solvant, on obtient CONAg pur à l'analyse.

Analyse. — Matière $9^{mg},332$; Ag $6^{mg},712$. Trouvé Ag pour 100, 71,92. Calculé pour CONAg Ag pour 100, 71,98.

Par trituration d'une trace de sel d'argent, de chlorure de potassium et d'acétate de cobalt cristallisés, dans une petite capsule de porcelaine, on voit la coloration bleue du cobalticyanate se déclarer avec intensité.

Le sel d'argent, en très faible quantité, chauffé avec NH^4Cl dissous, produit l'urée précipitable par le xanthydrol acétique. Une goutte de NO^3H le décompose et abolit définitivement sa faculté uréogenétique.

5. Ainsi se trouve réalisée et démontrée, pour la première fois, la synthèse de l'acide cyanique par l'action du phosgène sur l'ammoniac.

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\diagdown\\ H\diagup\end{matrix}NH \rightarrow CO:NH + 2HCl.$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide sulfurique, en phase gazeuse, sur les chlorures et bromures forméniques.* Note [1] de MM. **Jean-Baptiste Senderens** et **Jean Aboulenc.**

L'acide sulfurique concentré était employé sous forme de ponce granulée pure Poulenc imbibée de cet acide. Cette ponce sulfurique était distribuée dans trois nacelles chauffées dans un tube de pyrex au four électrique, avec le dispositif adopté par l'un de nous, pour la décomposition des chlorures et bromures forméniques par divers catalyseurs [2].

Nous avons d'abord constaté que la ponce employée seule n'avait aucune action décomposante sur ces chlorures et bromures à des températures très supérieures à celles de nos expériences; elle ne sert qu'à répartir l'acide sulfurique sur une plus grande surface.

A. Carbures monosubstitués : *Chlorure de propyle-n*, $CH^3CH^2CH^2Cl$. — La décomposition par la ponce sulfurique se manifeste vers 180° par un dégagement gazeux assez faible qui devient régulier à 200° et abondant à 210°. A cette dernière température le gaz recueilli sur l'eau brûle à peine et a comme composition :

	%
CO	40
CO^2	60

Il se produit en même temps du HCl, du SO^2 retenus par l'eau du flacon laveur, de l'eau et un dépôt de charbon qui remplit les nacelles et tapisse les parois du tube de pyrex.

Ainsi par destruction et oxydation du chlorure de propyle l'acide sulfurique donne

$$C^3H^7Cl + O^3 = HCl + 3H^2O + C^3.$$

Une partie de C^3 est oxydée et fournit du CO et du CO^2 aux dépens de SO^4H^2 qui se transforme en SO^2 lequel s'ajoute au SO^2 provenant de la formation de H^2O.

Bromure de propyle $CH^3-CH^2-CH^2Br$. — La ponce sulfurique le décompose vers 210°-215° en donnant du HBr, du SO^2 avec un peu de

(1) Séance du 4 mai 1936.

(2) Cf. J. B. Senderens, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 612. Ici le flacon laveur ne renferme que de l'eau, au lieu de la solution légèrement alcaline employée dans cette Note.

brome provenant de la réaction partielle

$$2HBr + SO^4H^2 = SO^2 + 2H^2O + Br^2.$$

Il se dépose du charbon et, dans l'éprouvette à eau, on recueille un gaz qui brûle avec une flamme bleue et qui renferme

CO......................	70 pour 100
CO^2.....................	30 »

Chlorure de butyle $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2Cl$. — Sa décomposition par la ponce sulfurique qui se fait vers 205-210° donne un gaz faiblement combustible, mélange de 40 pour 100 de CO et de 60 pour 100 de CO^2. Il est accompagné de HCl, de SO^2 et de charbon.

Chlorure d'isobutyle $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH - CH^2 - Cl$. — Il est plus facilement attaqué par la ponce sulfurique car on a dès 160° un dégagement régulier de gaz brûlant avec une légère flamme bleue et formé de parties à peu près égales de CO et de CO^2. Les autres produits de destruction sont toujours du HCl, du SO^2 et du charbon.

B. Carbures bisubstitués : *Chlorure d'éthylène* $CH^2Cl - CH^2Cl$. Dichloro-éthane-1.2. — Sa décomposition par la ponce sulfurique se manifeste à 220° par un faible dégagement gazeux qui devient régulier à 230°. Le gaz éteint la flamme et se compose de

CO......................	30 pour 100
CO^2.....................	70 »

Il se produit du HCl et du SO^2, mais peu de charbon.

Bromure d'éthylène $CH^2Br - CH^2Br$. — Ce dibromo-éthane-1.2 est décomposé par la ponce sulfurique à 225-230° avec un charbonnement insignifiant. En outre de HBr et de SO^2, on a un gaz qui brûle avec une flamme bleue et qui renferme

CO......................	70 pour 100
CO^2.....................	30 »

C. Carbures trisubstitués : *Chloroforme* $CHCl^3$(D_{15} 1,5; Eb. 61°,5). — La ponce sulfurique commence à le décomposer vers 200°, et l'on recueille un gaz brûlant avec une flamme bleue, composé de

CO......................	75,8 pour 100
CO^2.....................	24,2 »

L'eau du laveur dissout HCl et SO^2. Il n'y a guère de charbonnement.

Bromoforme $CHBr^3$ (D_{15} 2,9; Eb. 150°,5). — L'attaque par la ponce sulfurique se fait vers 170° avec dégagement de brome, de SO^2 et de HBr en même temps que l'on recueille dans l'éprouvette à eau un gaz brûlant avec une belle flamme bleue, mélange de

CO....................	90 pour 100
CO^2....................	10 »

Nota. — En raison de sa grande densité, 2,9, le bromoforme ajouté à l'acide sulfurique se rassemble, dans un ballon, en une couche au-dessous de cet acide. Porté à l'ébullition, ses vapeurs en traversant SO^4H^2 se décomposent en brome, HBr, SO^2 et un mélange gazeux, brûlant avec une flamme bleue et composé de

CO....................	75 pour 100
CO^2....................	25 »

D. Carbure tétrasubstitué : *Tétrachlorure de carbone* CCl^4. — Ses vapeurs en passant sur la ponce sulfurique donnent vers 150°, avec du HCl et du SO^2, un gaz ayant l'odeur suffocante du $COCl^2$. On sait que cet oxychlorure, au contact de l'eau, donne

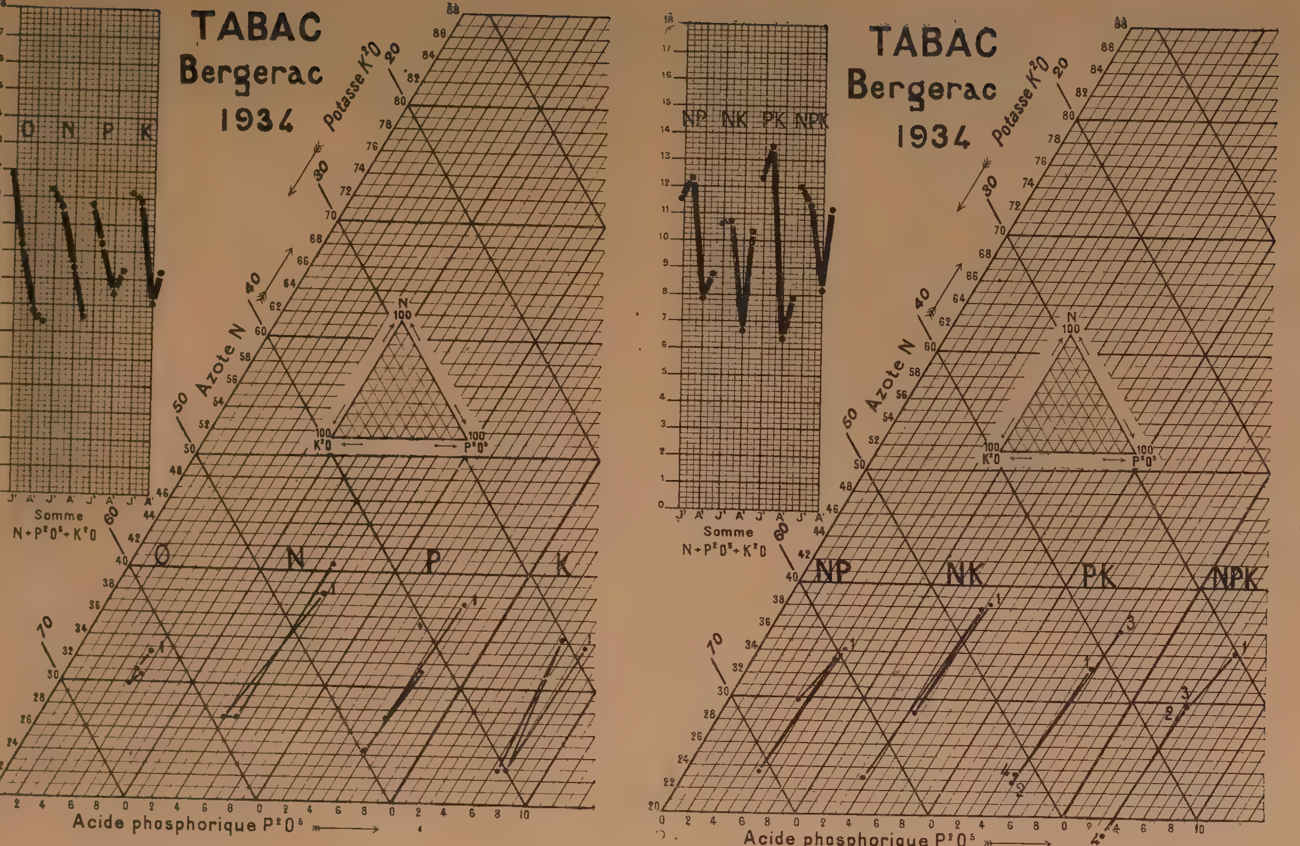
$$COCl^2 + H^2O = 2HCl + CO^2.$$

On ne recueille en effet, dans l'éprouvette à eau, que du CO^2.

AGRONOMIE. — *Sur la possibilité de variations de sens opposés et de grande amplitude, au cours d'une même année, pour l'équilibre* NPK *chez la feuille d'une plante cultivée.* Note de MM. **Henri Lagatu** et **Louis Maume**.

Nous nous sommes proposé de voir dans quelle mesure une plante cultivée peut, sous l'influence de variations atmosphériques notables, éprouver, au cours de son développement, des variations concomitantes dans l'équilibre physiologique de ses constituants minéraux. A cet effet, nous avons déterminé les teneurs en azote, acide phosphorique et potasse de l'ensemble des deux feuilles occupant chez le Tabac les rangs 2 et 3 à partir de la base de la tige, quand cette tige ne porte plus que les feuilles définitivement conservées.

La culture a été faite en 1934 à l'Institut expérimental des Tabacs de Bergerac


TABAC
Bergerac
1934
O N P K
Somme
N+P²O⁵+K²O
Potasse K²O
Azote N
Acide phosphorique P²O⁵
O
N
P
K
TABAC
Bergerac
1934
NP NK PK NPK
Somme
N+P²O⁵+K²O
Potasse K²O
Azote N
Acide phosphorique P²O⁵
NP
NK
PK
NPK

(Dordogne) sur sol siliceux maigre. Planté le 17 mai, le Tabac de la variété Paraguay a été l'objet du premier prélèvement des feuilles le 27 *juin*, trois jours après un violent orage avec grêle et 58mm,9 de pluie; d'un deuxième prélèvement le 11 *juillet*, après temps chaud et sec à forte insolation. Entre le deuxième et le troisième prélèvement du 1er *août*, temps humide avec averses et insolation modérée. Enfin, entre le troisième et le quatrième prélèvement du 14 *août*, pluviosité importante, faible insolation. Nous avons prélevé les feuilles simultanément sur une parcelle témoin et sur sept autres parcelles diversement fumées (parcelles 11 à 18). Les apports par hectare sont désignés par des lettres sur nos graphiques :

N = 60kg d'azote du sulfate d'ammoniaque à 20 pour 100; P = 60kg d'acide phosphorique du basiphosphate à 29 pour 100; K = 100kg de potasse du sulfate de potasse à 48 pour 100.

Nos graphiques traduisent d'une part les variations de l'*alimentation globale* NPK (somme des teneurs en N, P^2O^5 et K^2O pour 100 de matière sèche de la feuille) et, d'autre part, les variations de l'*équilibre* NPK (répartition de N, P^2O^5 et K^2O proportionnellement à leurs teneurs dans la feuille, quand on a ramené à 100 la somme de ces teneurs), l'équilibre NPK étant représenté par un point de la surface d'un triangle équilatéral, à la façon des équilibres chimiques ternaires; le début de ce diagramme est marqué 1.

Ces diagrammes montrent que, du 27 juin au 14 août, les déplacements de l'équilibre NPK, très faibles dans la parcelle témoin, ont été singulièrement amplifiés par la présence d'un engrais.

Sans chercher à préciser ici les causes déterminantes du déplacement de l'équilibre NPK dans chaque parcelle, ni le rôle respectif de chaque engrais, nous retenons seulement l'*observation de déplacements de sens opposés et de grande amplitude pour l'équilibre* NPK *dans la feuille du Tabac*.

Nous avons précédemment démontré pour la Pomme de terre [1] et pour la Vigne [2] que les conditions atmosphériques annuelles peuvent modifier considérablement les rapports physiologiques entre l'azote, l'acide phosphorique et la potasse, aussi bien en l'absence de toute fumure qu'avec la même fumure intensive répétée chaque année.

L'aire des variations possibles de l'équilibre NPK chez une feuille est spécifiquement limitée, mais elle n'en est pas moins considérable, et elle peut être largement parcourue par l'espèce considérée, soit d'une année à l'autre, soit au cours de la même année. D'autre part, quel que soit le sol, les conditions atmosphériques peuvent faire jouer largement les rapports physiologiques que ce sol ou les engrais qu'on y ajoute déterminent chez la plante.

---

(1) *Comptes rendus Acad. Agr.*, 20, 16 mai 1934, p. 549.
(2) *Comptes rendus Acad. Agr.*, 22, 18 mars 1936, p. 363.

De telles éventualités montrent la distance qui sépare les règles générales de l'alimentation végétale, telles qu'on les expose dans les manuels ou les traités, de leur application en pratique agricole. Cette lacune provient de ce que ces règles dites générales ont été en réalité établies sur des plantes en conditions atmosphériques particulières, que le cultivateur a fort peu de chances de retrouver dans son milieu. Or chaque culture dépend chimiquement du temps qu'il fait.

La technique raisonnée de l'alimentation des plantes cultivées doit donc logiquement tenir compte des contingences locales et saisonnières auxquelles la pratique agricole ne peut se soustraire; et le seul moyen de connaître la résultante de toutes ces contingences et des réactions qu'elles provoquent chez le végétal consiste à suivre les *variations alimentaires de la plante en sa place culturale*. La valeur technique de toute intervention (par exemple une fumure) ne peut être déterminée que pour une année donnée, par comparaison avec un témoin de la même année.

Les pronostics que l'on cherchera à dégager de cette enquête en un lieu donné pour une campagne culturale à venir ne pourront se fonder que sur un nombre suffisant d'années d'observation; ils ne comporteront d'ailleurs qu'une probabilité, jamais une certitude, les variations imprévisibles du temps s'imposant à la chimie agricole comme à l'agriculture.

NOMINATIONS.

MM. **Jean Perrin** et **Charles Fabry** sont désignés pour représenter l'Académie à la célébration du *Centenaire* de la fondation de l'Université de Londres, du 29 juin au 3 juillet 1936.

PLIS CACHETÉS.

M. le **Président** ouvre un pli cacheté déposé le 3 janvier 1816 et enregistré sous le n° 35.

Ce pli contient une Note intitulée *Perfectionement des machines à feu agissant par la dilatation de l'air*, par MM. Desormes et Clément.

M. A. **Carrayrou** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 4 mai 1936 et enregistré sous le n° 11169.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, renferme un volume intitulé *Petit Traité schématique d'Électrostatique expérimentale schismatique*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

M. Brunet. *Œuvres médicales d'Alexandre de Tralles*. Tome II. *Traité des Fièvres. Lettre sur les vers intestinaux. Livre premier des douze livres de Médecine*. (Présenté par M. Maurice de Broglie.)

M. **Claudius Regaud** prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Médecine et Chirurgie par le décès de M. *Charles Richet*.

ANALYSE COMBINATOIRE. — *Sur le nombre des isomères de certains composés chimiques*. Note de M. **Georges Pólya**, présentée par M. Émile Borel.

1. Je considère les équations fonctionnelles

$$q(x)=1+xq(x)q(x^2),$$
$$r(x)=1+\frac{x[r(x)^3+3r(x)r(x^2)+2r(x^3)]}{6},$$
$$s(x)=1+\frac{x[s(x)^3+2s(x^3)]}{3},$$
$$t(x)=x\exp\left(\frac{t(x)}{1}+\frac{t(x^2)}{2}+\frac{t(x^3)}{3}+\ldots\right);$$

j'ai posé, comme d'usage, $e^{y}=\exp(y)$. Ces quatre équations ont certaines propriétés communes : il existe une série entière procédant suivant les puissances de x et une seule qui satisfait à l'équation; cette série possède un rayon de convergence différent de O et, sur son cercle de convergence, un seul point singulier; ce point singulier est situé sur l'axe réel positif et il

est (ici l'une des équations s'écarte des autres) un pôle simple pour $q(x)$ et un point critique algébrique échangeant deux déterminations pour $r(x)$, $s(x)$, $t(x)$. Ici, comme dans ce qui suit, c'est l'élément de fonction de centre O satisfaisant à l'équation qui est désigné respectivement par $q(x)$, $r(x)$, $s(x)$, $t(x)$ et son rayon de convergence par k, ρ, σ, τ. On trouve que $1 > k > \rho > \sigma > 0$, $\rho > \tau > 0$.

La série entière $t(x)$ a été introduite par A. Cayley [1], qui a donné une interprétation combinatoire remarquable de son $n^{\text{ième}}$ coefficient (nombre des *root-trees* de n nœuds); la forme de l'équation donnée ici, ainsi que les propriétés fonctionnelles mentionnées, sont, je crois, nouvelles. Dans les trois séries $q(x)$, $r(x)$, $s(x)$ le coefficient de x^n a une signification combinatoire relative aux alcools isomères de la formule moléculaire $C^nH^{2n+1}OH$ comme j'ai déjà dit ailleurs [2]; ce coefficient désigne : en $s(x)$ le nombre des $C^nH^{2n+1}OH$ stéréoisomères; en $r(x)$ le nombre des $C^nH^{2n+1}OH$ isomères, sans tenir compte de la stéréoisomérie; en $q(x)$ le nombre de ceux des $C^nH^{2n+1}OH$ isomères qui ne contiennent aucun carbone asymétrique.

On a souvent remarqué la rapidité avec laquelle, dans les séries homologues, le nombre des isomères augmente avec le nombre des atomes C. Ce qui précède permet de préciser ces remarques et de donner des expressions asymptotiques pour le nombre de certains isomères. En indiquant quelques-unes de ces expressions je ferai usage de la locution abrégée suivante : si la fraction A_n/B_n a pour $n \to \infty$ une limite finie et positive, je dirai que A_n est *asymptotiquement proportionnel* à B_n et je nommerai la valeur de la limite le *facteur de proportionnalité*.

2. Sans tenir compte de la stéréoisomérie on a les résultats suivants :

I. Le nombre des paraffines C^nH^{2n+2} isomères et asymptotiquement proportionnel à $\rho^{-n}n^{-5/2}$.

II. Le nombre des alcools $C^nH^{2n+1}OH$ isomères est asymptotiquement proportionnel à $\rho^{-n}n^{-3/2}$.

III. Le nombre des hydrocarbures isomères de la formule $C^nH^{2n+2-2\gamma}$ est asymptotiquement proportionnel à $\rho^{-n}n^{(3\gamma-5)/2}$. Pour $\gamma = 1$ on a le facteur de proportionnalité simple $1/4$ et pour $\gamma = 0$ le résultat I.

IV. Soient $X_1, X_2, \ldots, X_\delta$ des radicaux monovalents différents entre eux. Le nombre des isomères de la formule $C^nH^{2n+2-\delta}X_1, X_2, \ldots, X_\delta$ (paraffines δ fois substituées) est asymptotiquement proportionnel à $\rho^{-n}n^{2\delta\,\text{[illegible]}}$.

---

(1) *Coll. Mathematical Papers*, **3**, p. 242-246.

(2) *Zeitschrift für Kristallographie* (A), **93**, 1936, p. 415-443.

C'est le résultat I pour $\delta = 0$ et II pour $\delta = 1$. Le facteur de proportionnalité a, excepté peut-être le cas $\delta = 0$, la valeur $\mathcal{L}\lambda^{\delta}$ où $\mathcal{L}$ et λ sont des nombres fixes.

V. Le nombre des dérivés isomères du benzène de la formule $C^{6+n}H^{6-2n}$ est asymptotiquement proportionnel au nombre des alcools isomères de la formule $C^nH^{2n+1}OH$, le facteur de proportionnalité étant

$$[r(\rho)^5 + r(\rho)r(\rho)^2]/2.$$

L'allure du nombre des isomères est semblable dans la série homologue issue du naphtalène, dans celle issue de l'anthracène, etc.

3. J'ajoute les résultats suivants où il s'agit de la stéréoisomérie :

VI. Le nombre des paraffines C^nH^{2n+2} stéréoisomères est asymptotiquement proportionnel à $\sigma^{-n}n^{-5/2}$.

VII. Le nombre des alcools $C^nH^{2n+1}OH$ stéréoisomères est asymptotiquement proportionnel à $\sigma^{-n}n^{-3/2}$.

VIII. Le nombre des paraffines C^nH^{2n+2} isomères sans carbone asymétrique est asymptotiquement proportionnel au nombre des alcools $C^nH^{2n+1}OH$ isomères sans carbone asymétrique, le facteur de proportionnalité étant $1/2$, et les deux nombres sont asymptotiquement proportionnels à K^{-n}.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur la distance de deux ensembles.* Note [1] de M. **Eugène Blanc**, présentée par M. Élie Cartan.

Soient un nombre positif α et un ensemble quelconque d'éléments d'un espace métrique; je désignerai respectivement par E_α, $E_{(\alpha)}$, $E_{\overline{\alpha}}$ la *sphère ouverte* de centre E et de rayon α (ensemble des points dont la distance à E est inférieure à α), la *réunion des sphères fermées* de rayon α ayant pour centres les différents points de E, la *sphère fermée* de centre E et de rayon α (ensemble des points dont la distance à E est au plus égale à α).

Le premier de ces ensembles est ouvert, le troisième est fermé. Il résulte des définitions que l'on a

$$(1) \qquad E_\alpha \subseteq E_{(\alpha)} \subseteq E_{\overline{\alpha}},$$

la seconde inclusion pouvant se réduire à une égalité dans un espace conve-

---

(1) Séance du 4 mai 1936.

nable et pour un ensemble fermé. Contrairement à ce que l'on serait tenté de croire l'ensemble $E_{\bar{\alpha}}$ ne coïncide généralement pas avec la fermeture des deux autres [1].

Soient A et B deux ensembles quelconques d'un espace métrique. Nous dirons qu'un nombre positif α satisfait à la condition (D_1) si l'on a simultanément

$$(D_1) \qquad A \subseteq B_\alpha, \qquad B \subseteq A_\alpha,$$

à la condition (D_2) si

$$(D_2) \qquad A \subseteq B_{(\alpha)}, \qquad B \subseteq A_{(\alpha)}$$

enfin à la condition (D_3) si

$$(D_3) \qquad A \subseteq B_{\bar{\alpha}}, \qquad B \subseteq A_{\bar{\alpha}}$$

Il est évident d'après (1) que tout nombre satisfaisant à (D_2) satisfait à (D_3) et que tout nombre satisfaisant à (D_1) satisfait à (D_2) et à (D_3). D'autre part si un nombre α_0 satisfait à l'une de ces conditions, il en sera de même de tout nombre supérieur à α_0.

Soit α_i $(i = 1, 2, 3)$ la borne inférieure des nombres qui satisfont à D_i, il est immédiat que :

1° La condition D_i est satisfaite pour $\alpha > \alpha_i$;

2° On a

$$\alpha_1 \geq \alpha_2 \geq \alpha_3.$$

Je vais démontrer que l'on a toujours l'égalité

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3.$$

Il suffira évidemment de prouver que α_3 est au moins égal à α_1. Par définition de α_3, on a, quel que soit $\varepsilon > 0$,

$$A \subseteq B_{\overline{\alpha_3 + \frac{\varepsilon}{2}}}, \qquad B \subset A_{\overline{\alpha_3 + \frac{\varepsilon}{2}}}.$$

mais d'après les définitions mêmes des sphères ouvertes et fermées, on a pour tout ensemble E et, quels que soient les nombres positifs β et γ,

$$E_{\bar{\beta}} \subset E_{\beta+\gamma}.$$

[1] La condition pour qu'il en soit ainsi est que l'espace soit quasi convexe au sens de ma Note des *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1646.

En remplaçant β par $\alpha + \varepsilon/2$ et γ par $\varepsilon/2$, on en conclut que

$$A \subset B_{\alpha_3+\varepsilon}, \qquad B \subset A_{\alpha_3+\varepsilon},$$

et ceci prouve que la borne inférieure α_1 des nombres qui satisfont à (D_1) ne peut pas dépasser α_3.

α_1 est la distance des ensembles A et B, telle que la définit Hausdorff [1], α_2 est l'écart de A et B, tel que le définit M. F. Vasilesco [2]. On voit que ces deux notions coïncident. Enfin, il n'est pas indifférent de savoir que l'on peut utiliser la condition (D_3) pour définir entre A et B une distance identique à celle de Hausdorff. Cela présente l'avantage suivant :

Alors que la distance Δ *de deux ensembles* A *et* B *peut très bien ne pas satisfaire aux conditions* (D_1) *et* (D_2) *relativement à ces ensembles* [3], *elle satisfait nécessairement à* (D_3).

On a en effet, quel que soit $\varepsilon > 0$,

$$A \subseteq B_{\Delta+\varepsilon}, \qquad B \subseteq A_{\Delta+\varepsilon}.$$

Désignons par $DB_{\Delta+\varepsilon}$, $DA_{\Delta+\varepsilon}$ l'ensemble des points communs à tous les $B_{\Delta+\varepsilon}$ d'une part, à tous les $A_{\Delta+\varepsilon}$ d'autre part. Le premier de ces ensembles contient A et le deuxième B.

On montre aisément que le premier coïncide avec $B_{\overline{\Delta}}$ et le deuxième avec $A_{\overline{\Delta}}$. On a donc bien

$$A \subseteq B_{\overline{\Delta}}, \qquad B \subseteq A_{\overline{\Delta}}.$$

TOPOLOGIE. — *Les groupes de Betti des espaces métriques* [4]. Note [5] de M. **André Kolmogoroff**, présentée par M. Gaston Julia.

Nous étudions dans cette Note ce que devient notre théorie générale des groupes de Betti dans deux cas spéciaux des espaces métriques, à savoir dans le cas des compactums et dans celui des variétés ouvertes.

1. Soit R un compactum quelconque. Le but principal que nous poursuivons dans l'étude de ce cas est le théorème suivant :

---

(1) *Mengenlehre*, 2e édition. Leipzig, 1927, p. 145-146.

(2) *Thèse*, Paris.

(3) On a, par exemple, $(E, E_{\overline{\alpha}}) = \alpha$, et pourtant $E_{\overline{\alpha}}$ n'est contenu ni dans E_α, ni dans $E_{(\alpha)}$.

(4) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1144-1325. Notes désignées plus bas par (B. I) et (B. II).

(5) Séance du 20 avril 1936.

Théorème. — *Le groupe* $B_u^r(R, \Theta)$ *est isomorphe au groupe de Betti ordinaire* $B^r(R, \Theta)$ *de* R (*au sens de M. Vietoris*) [1].

Pour démontrer ce théorème, remarquons d'abord que, dans le cas des compactums, on peut considérer, au lieu des systèmes fondamentaux généraux, des *suites* fondamentales $S = \{\Sigma_1, \ldots, \Sigma_k, \ldots\}$ des subdivisions successives de R en des ensembles disjoints :

$$(\Sigma_k) \qquad R = B_1^k + \ldots + B_{s_k}^k, \qquad B_i^k . B_j^k = 0 \qquad (i \neq j),$$

les diamètres de B_i^k tendant vers zéro quand k augmente indéfiniment. Il suffit donc de démontrer l'isomorphie entre $B_u^r(R, \Theta, S)$ et $B^r(R, \Theta)$. Or, il correspond à S un *spectre projectif* Π_S de R au sens de M. Alexandroff [2] : il suffit de choisir dans chaque B_i^k un point a_i^k et de considérer ces points comme sommets du nerf N_k du système d'ensembles $\overline{B}_1^k, \ldots, \overline{B}_{s_k}^k$. On a alors la proposition suivante :

Lemme. — *Il y a un isomorphisme préservant l'homologie entre le groupe* $Z^r(R, \Theta, S)$ *et le groupe de tous les vrais cycles projectifs* c^r *du spectre* Π_S.

Soit en effet $\varphi^r(E_0, \ldots, E_r)$ un cycle u; posons pour tout simplexe r-dimensionnel $(a_{i_0}, \ldots, a_{i_r})$ de N_k

$$c_k^r(a_{i_0}, \ldots, a_{i_r}) = \varphi^r(B_{i_0}, \ldots, B_{i_r}).$$

Les sous-complexes algébriques c_k^r de N_k qu'on obtient ainsi sont des cycles, et la suite $\{c_k^r\}$ est un vrai cycle projectif c^r. On s'aperçoit facilement que cette correspondance entre φ^r et c^r est l'isomorphisme que nous voulions obtenir. Comme un vrai cycle de M. Vietoris, il ne nous reste que de prouver qu'inversement, un cycle de M. Vietoris quelconque est homologue à un vrai cycle projectif. La démonstration de cette proposition [due à M. Alexandroff (*loc. cit.*, p. 162) dans le cas où Θ est un groupe fini] repose sur la compacticité du champ des coefficients.

2. Soit maintenant R une variété ouverte à n dimensions. Considérons une décomposition cellulaire M^n quelconque de R. On peut alors appliquer à M^n, à des légères modifications près, la théorie que j'ai développée [3]. Nous considérons dans ce but des fonctions $\varphi^r(x^r)$ impaires de cellules

---

(1) M. Vietoris n'a énoncé ses définitions que pour le groupe des nombres entiers et pour le groupe d'ordre 2 comme champs des coefficients (*Math. Annalen*, 97, 1927, p. 454-472). Les champs des coefficients généraux ont été introduits par M. Alexandroff (*Fund. Math.*, 20, 1933, p. 140-151).

(2) *Annals of Math.*, 30, 1928, p. 101-187, en particulier p. 107.

(3) *Rec. Math. de Moscou*, 43, 1936, fasc. 1.

orientées x^r de M^n dont les valeurs sont des éléments de Θ, c'est-à-dire des sous-complexes algébriques *infinis* au sens classique. La définition des opérateurs g_u et g_o se fait de la même manière que dans mon Mémoire cité, le premier de ces opérateurs donnant d'ailleurs la frontière de $\varphi^r(x^r)$ au sens classique. Les définitions des groupes Z^r_u et Z^r_o des cycles *u* et des cycles *o* de même que la définition des sous-groupes Γ^r_u et Γ^r_o des cycles frontières respectifs se font automatiquement. Les groupes de Betti $B^r_u(M^n, \Theta) = Z^r_u - \Gamma^r_u$ sont alors isomorphes aux groupes $B^r_u(R, \Theta)$ définis dans (BI). On démontre ensuite que, M^n_1 et M^n_2 étant deux décompositions cellulaires de R, les groupes $B^r_o(M^n_1, \Theta)$ et $B^r_o(M^n_2, \Theta)$ sont encore isomorphes. Nous pouvons donc écrire $B^r_o(R, \Theta)$ au lieu de $B^r_o(M^n, \Theta)$.

Considérons d'autre part des sous-complexes algébriques *finis* de M^n, c'est-à-dire des fonctions impaires $f^r(x^r)$ aux valeurs appartenant à J et différentes de zéro seulement pour un nombre fini des x^r. Ces fonctions nous conduisent de la même manière que toujours aux groupes de Betti $B^r_u(M^n, J)$ et $B^r_o(M^n, J)$. On démontre facilement que $B^r_o(M^n, J)$ est isomorphe au groupe $B^r_o(R, J)$ défini dans (B. I) et que $B^r_u(M^n, J)$ est, aux isomorphies près, indépendant du choix de la subdivision cellulaire M^n de sorte qu'on peut considérer le groupe $B^r_u(M^n, J)$ comme le groupe $B^r_u(R, J)$; ce dernier groupe est d'ailleurs le groupe de Betti ordinaire de M^n au sens classique d'*Analysis situs* combinatoire. On démontre enfin, en faisant usage de deux subdivisions cellulaires réciproques, *le théorème de dualité de Poincaré*, c'est-à-dire les isomorphismes suivants :

(1) $$B^r_u(R, \Theta) \approx B^{n-r}_0(R, \Theta),$$

(2) $$B^r_u(R, J) \approx B^{n-r}_0(R, J).$$

On peut encore remarquer que, d'après le théorème de réciprocité de (B. II), les groupes (1) et (2) sont réciproques.

ÉLASTICITÉ. — *Sur la déformation des arcs élastiques.* Note [1] de M. **Enrico Volterra**, présentée par M. Albert Caquot.

On peut simplifier l'étude des systèmes élastiques en supposant l'existence de liaisons virtuelles internes ne modifiant que très légèrement les déformations. On trouve ainsi des solutions très approchées par des calculs

(1) Séance du 27 avril 1936.

très réduits, comme nous l'avons déjà signalé dans d'autres circonstances.

Par exemple, pour le solide allongé, à axe rectiligne ou curviligne (poutre ou arc), on pourra partir d'un déplacement élastique de la forme

$$u = \lambda y + \mu z + \nu, \tag{1}$$

x étant l'abscisse curviligne de l'axe du solide et λ, μ et ν trois vecteurs fonction de la seule variable x.

En particulier, considérons un axe décrivant une courbe directrice plane et une déformation identique pour toutes les sections parallèles au plan de la courbe directrice supposé plan de symétrie. Le problème n'est plus qu'à deux dimensions et l'équation (1) se simplifie et devient

$$u = \lambda y + \nu. \tag{1'}$$

Nous désignerons par λ_x, λ_y, ν_x et ν_y les composantes des deux vecteurs λ et ν. L'expression du potentiel minimum conduit aux quatre équations suivantes :

$$\left\{\begin{aligned}
E_1 &= \frac{d^2\lambda_x}{dx^2} - \frac{K\lambda_x}{(L+2K)\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d\rho}{dx}\frac{d\lambda_x}{dx} \\
&\quad - c\,\frac{2L+3K}{L+2K}\frac{d\lambda_y}{dx} - \frac{cK}{(L+2K)\rho^2}\nu_x - \frac{K}{(L+2K)\rho^2}\frac{d\nu_y}{dx} = 0, \\
E_2 &= \frac{d^2\nu_x}{dx^2} - \frac{c^2K}{(L+2K)}\nu_x - \frac{L}{(L+2K)}c\frac{d\nu_y}{dx} + \frac{L}{(L+2K)}\frac{d\lambda_y}{dx} = 0, \\
E_3 &= \frac{d^2\lambda_y}{dx^2} - c\,\frac{L-4K}{K}\frac{d\lambda_x}{dx} - \frac{L+2K}{K\rho^2}\lambda_y \\
&\quad + \frac{2}{\rho}\frac{d\rho}{dx}\frac{d\lambda_y}{dx} - \frac{L}{K\rho^2}\frac{d\nu_x}{dx} + \frac{Lc}{K\rho^2}\nu_y = 0, \\
E_4 &= \frac{d^2\nu_y}{dx^2} + \frac{d\lambda_x}{dx} + \frac{2(L+K)}{K}c\lambda_y + \frac{2L+3K}{K}c\frac{d\nu_x}{dx} - \frac{L}{K}c^2\nu_y = 0.
\end{aligned}\right. \tag{2}$$

Dans ces équations apparaissent la courbure c de la fibre moyenne et le rayon de giration ρ de la section, qui sont des fonctions de x et les constantes élastiques L et K ([1]). Nous avons négligé les puissances supérieures de la quantité $\omega = \rho c$ la considérant comme un infiniment petit du premier

---

([1]) L et K sont liées au module d'élasticité normal E et au coefficient d'élasticité transversal m par les relations suivantes :

$$L = -\frac{Em}{(1-2m)(1+m)}, \qquad K = -\frac{E}{2(1+m)}.$$

ordre. Dans le cas où il y aurait des forces de masse ou des tensions superficielles, il faudrait introduire les termes correspondant à leur travail dans le second membre qui ne sera pas nul. Les équations (2) peuvent être intégrées en les ramenant toujours au cas simple de courbure $c = 0$ (cas de la poutre à axe rectiligne) comme nous allons le montrer.

En effet les équations (2) appartiennent au type suivant :

$$(3) \qquad E_h = z''_h + \sum_1^4{}_k \left(A_{hk} z'_k + B_{hk} z_k \right) = 0 \qquad (h = 1, 2, 3, 4),$$

z_h représentant les inconnues, A_{hk} et B_{hk} étant des fonctions connues de la variable indépendante x. Si les seconds membres de la (3) ne sont pas nuls elles s'écrivent

$$(4) \qquad E_h = \mathcal{G}_h(x) \qquad (h = 1, 2, 3, 4).$$

Les coefficients A_{hk}, B_{hk}, G_h pourront prendre la forme suivante :

$$(5) \qquad A_{hk} = a_{hk} + \omega\alpha_{hk}, \qquad B_{hk} = b_{hk} + \omega\beta_{hk}, \qquad \mathcal{G}_h = X_h + \omega\Xi_h,$$

dans laquelle A_{hk}, b_{hk}, X_h sont indépendants de la courbure c. Après avoir, en conséquence, posé

$$(6) \qquad P_h = z''_h + \sum_1^4{}_k \left(a_{hk} z'_k + b_{hk} z_k \right), \qquad \Pi_h = \sum_1^4{}_k \left(\alpha_{hk} z'_k + B_{hk} z_k \right),$$

on tire de même de l'équation (4) l'équation

$$(7) \qquad E_h \equiv P_h + \omega \Pi_h = X_h + \omega \Xi_h.$$

Il sera préférable d'attribuer aux fonctions inconnues z_h la forme

$$(8) \qquad z_h = f_h + \omega\varphi_h,$$

en considérant les f_h comme les solutions qui sont définies par l'équation (7) pour $\omega = 0$. Dans le cas général de $\omega \neq 0$ comme dans le cas particulier de $\omega = 0$, pour la détermination des huit constantes d'intégration on a huit relations linéaires entre les z et leurs dérivées premières dans les deux sections extrêmes de l'arc, relations du type

$$(9) \qquad L_k = \Sigma_k \left(l_{hk} z'_k + m_{hk} z_k \right) = n_k \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots, 8),$$

l, m, n étant des constantes bien déterminées. Introduisons dans les équations (7) à la place des z_h leurs expressions (8). On doit négliger les termes

en ω^2 et, en conséquence des équations (4), (5), (6), (7), (8), il reste

$$(10)\qquad E_h \equiv P_h(f) + \omega[P_h(\varphi) + \Pi_h(f)] = X_h + \omega \Xi_h \qquad (h = 1, 2, 3, 4),$$

où évidemment $P_h(f)$, $P_h(\varphi)$, $\pi_h(f)$ servent à désigner les équations différentielles (6) dans lesquelles aux z_h doivent être substitués les f ou respectivement les φ.

Des équations (10) dérivent les deux systèmes d'équations suivantes :

$$(11)\qquad P_h(f) = X_h$$
$$(12)\qquad P_h(\varphi) = -\pi_h(f) + \Xi_h \qquad (h = 1, 2, 3, 4),$$

dont le premier contient uniquement les premières approximations f et le second sert à la détermination des corrections φ. On a ainsi l'avantage que les équations (12) sont exactement celles du cas de la poutre à axe rectiligne dont l'intégration est immédiate. Pour les équations (12) les conditions correspondant aux extrémités prennent la forme homogène

$$L_k(\varphi) = 0 \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots, 8).$$

Dans l'ensemble elles fournissent les expressions explicites des corrections φ, une fois connue la solution du cas de la poutre à axe rectiligne correspondante.

MÉCANIQUE ET PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur une théorie mécanique du corpuscule de lumière*. Note (¹) de M. **Stephan Serghiesco**, présentée par M. Jules Drach.

Cette Communication contient une démonstration de la loi de la réfraction qui appartient à une étude de la mécanique du corpuscule de lumière, faite en partant du théorème de l'équivalence de la masse et de l'énergie d'Einstein et en poursuivant son extension, en vue d'obtenir une *interprétation physique réelle* de certains résultats connus.

On sait que M. Léon Brillouin (²) a retrouvé la loi de la réfraction par l'application du principe de Maupertuis aux quanta de lumière et à la quantité de mouvement du quantum et que M. Paul Langevin a indiqué la possibilité de l'application de la méthode corpusculaire à la réfraction en

---

(¹) Séance du 4 mai 1936.

(²) *Comptes rendus*, **178**, 1924, p. 1696.

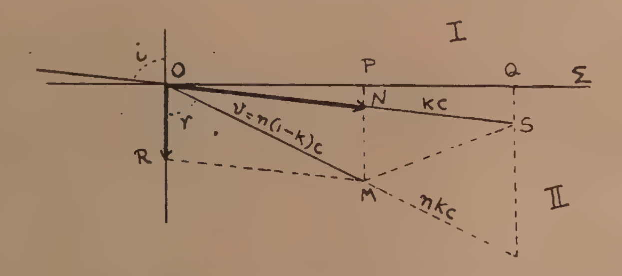
choisissant le rapport des masses du même corpuscule dans les deux milieux égal au rapport inverse des carrés des vitesses.

Supposons que l'atome de lumière n'est pas un projectile, mais un système matériel impondérable (ou presque impondérable) *dont le déplacement est dû seulement à son énergie interne et au milieu énergie environnant*. Il y a bien des exemples de ces systèmes dans la nature, mais ils sont pondérables. Si l'on suppose qu'il n'y ait pas de forces extérieures, comme par exemple la gravitation ou des forces d'attraction, les seules forces qui déplacent ce système impondérable seront des réactions du milieu provoquées par l'énergie interne du système. Nous pouvons concevoir ces forces de réaction comme étant de même nature que les affinités chimiques ou que les tensions superficielles de quantités infinitésimales de deux substances, ou en général des forces ne devenant sensibles qu'à des distances insensibles au sens de Laplace. Comme nous adoptons le principe de la conservation d'énergie du système, on doit concevoir que l'énergie interne fluctue de l'intérieur à l'extérieur et inversement pendant de courtes périodes et sans que le milieu retienne une quantité d'énergie appréciable, pour une longue période de temps. Des fluctuations rythmiques et régulières donneront l'idée de la cause de l'*uniformité* du mouvement et la symétrie de la structure du milieu et du mouvement, aussi bien que l'extrême grandeur de la vitesse, celle de la cause du mouvement *rectiligne*. Nous n'envisageons rien, pour le moment, sur le mécanisme du changement d'énergie interne, mais si le système traverse différents milieux, il aura en chacun d'eux, une énergie interne différente et par conséquent des vitesses différentes, mais l'énergie totale sera constante.

Le corpuscule arrivant en O sur la surface de séparation Σ de deux milieux sera soumis à des actions nouvelles, comme l'attraction du nouveau milieu II et à des forces de tension de Σ, toutes ces forces ayant une résultante normale à Σ. Remplaçons la nouvelle vitesse $\overrightarrow{OM}$ par ses deux composantes, une ON le long de la *direction incidente* et l'autre OR *normale* à Σ; ON représente aussi la vitesse modifiée du système due aux nouvelles forces dans le second milieu; OR dû à une action instantanée, localisée en O, est presque constante, excepté une variation quand l'angle i est voisin de $\pi/2$. Supposons que le milieu I soit le vide et $\overrightarrow{OS}$ le vecteur vitesse maximum de la lumière, égale à C, n l'indice de réfraction de II.

Introduisons maintenant un nouvel élément qui remplacera n : soit k le rapport de la projection sur Σ du vecteur vitesse $\overrightarrow{OS}$ à la projection sur Σ

du vecteur $\overrightarrow{MS}$. Comme nous avons $C \sin i = v \sin r + kC \sin i$, et comme C, v et n sont des constantes, *k est un invariant du milieu* II dont la valeur est égale à $1 - v/nC$ et, inversement, $n = v/(1-k)C$.



On peut dire aussi que *la composante de la vitesse suivant la direction incidente est réduite dans le rapport* de 1 à $(1-k)$.

Pour le cas air-eau, nous aurons

$$n_1 = \frac{n'}{n} = \frac{\sin r}{\sin r'} = \frac{1-k}{1-k'} : \frac{v'}{v}.$$

D'autre part n est égal aussi à C/v, la valeur de k peut donc être donnée par

$$\frac{1}{n^2} = 1 - k = \frac{v^2}{C^2}$$

qui exprime, en fait, la conservation de l'*énergie totale; la composante de la quantité de mouvement parallèle à Σ est constante* : $p = E/C \sin i = E/v \sin r$.

L'énergie E est définie par $E = m_0 C^2 = m_0(v^2 + kC^2) = mv^2$, la dernière égalité donne l'hypothèse de M. Langevin; ici $m = m_0/(1-k)$.

En résumé, la loi de la réfraction s'obtient en exprimant que *la nouvelle vitesse résulte d'une vitesse* OR *normale à* Σ et d'*une vitesse réduite* $C(1-k)$ *gardant la direction de la vitesse initiale; k, très petit*, caractérise le milieu.

Signalons les relations $NS = kC$, $ON = (1-k)C$, $OM = v = \sqrt{1-k}\,C$, et enfin

$$OR = C\sqrt{1-k}\left[\sqrt{1-(1-k)\sin^2 i} - \sqrt{1-k}\cos i\right],$$

qui montre que lorsque i varie de 0 à $\pi/2$, OR décroît de la valeur $v(1-\sqrt{1-k})$ voisine de $vk/2$ à la valeur $v\sqrt{k}$. La variation relative,

$$\frac{\delta OR}{OR} = \frac{\sqrt{1-k}\sin i}{\sqrt{1-(1-k)\sin^2 i}}\,\delta i,$$

est maximum pour $i = \pi/2$ et voisine de $\sqrt{1-k/k}\,\delta i$.

MÉCANIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la nature des phénomènes vibratoires dus à certaines combustions du fluide évoluant dans un moteur thermique.* Note [1] de MM. **Labarthe**, **Vichnievsky** et de Mlle **Manson**, présentée par M. Henri Villat.

L'étude des diagrammes des moteurs thermiques relevés au moyen de la méthode photocathodique révèle la complexité du phénomène de combustion et en particulier de certaines combustions qualifiées généralement de *détonantes*.

Le phénomène vibratoire qui apparaît peu après l'allumage par étincelles électriques, ou par point chaud, possède une période prédominante qui peut servir à caractériser un moteur donné. Dans le cas du moteur C.F.R. à soupapes à culbuteurs, cette période est voisine à 1/2300 seconde, quelle que soit la valeur du taux de compression utilisé. Cette période reste constante pendant toute la durée de la combustion et de la détente (*fig.* 1). Dans le cas d'un moteur à gaz à chambre de combustion cylindrique de 175^{mm} d'alésage et de 220^{mm} de course, cette fréquence est voisine de 950. D'autres types de moteurs permettent d'obtenir d'autres fréquences. Il semble donc que cette vibration du fluide évoluant est déterminée par la configuration de la culasse et qu'elle est indépendante de la position du piston par rapport au point mort. Ceci laisse à supposer que l'onde prédominante ne dépend que de la section de la culasse. La vitesse du moteur n'a pas d'influence sur la période du phénomène; à 200 tours par minute on enregistre le même phénomène qu'à 600 tours.

Comme la méthode photocathodique permet la transformation aisée du courant proportionnel à la pression évoluante, quelles que soient la valeur et la rapidité des variations de celle-ci, il est possible, en particulier, d'adjoindre au montage classique, des filtres électriques permettant d'analyser les courbes périodiques et non périodiques; il est ainsi possible d'isoler plus clairement la vibration prédominante et de mettre en évidence de nouveaux phénomènes vibratoires secondaires pouvant caractériser certains modes de combustions.

Dans certains cas particuliers les diagrammes filtrés montrent que la vibration prédominante présente 2 ou 3 régions d'amplitude maxima. La fréquence de toutes ces vibrations est constante. La vibration prédomi-

---

[1] Séance du 4 mai 1936.

nante débute avec une amplitude croissante et s'éteint rapidement. Elle réapparaît immédiatement après et atteint un maximum maximorum aussitôt après le point mort haut.

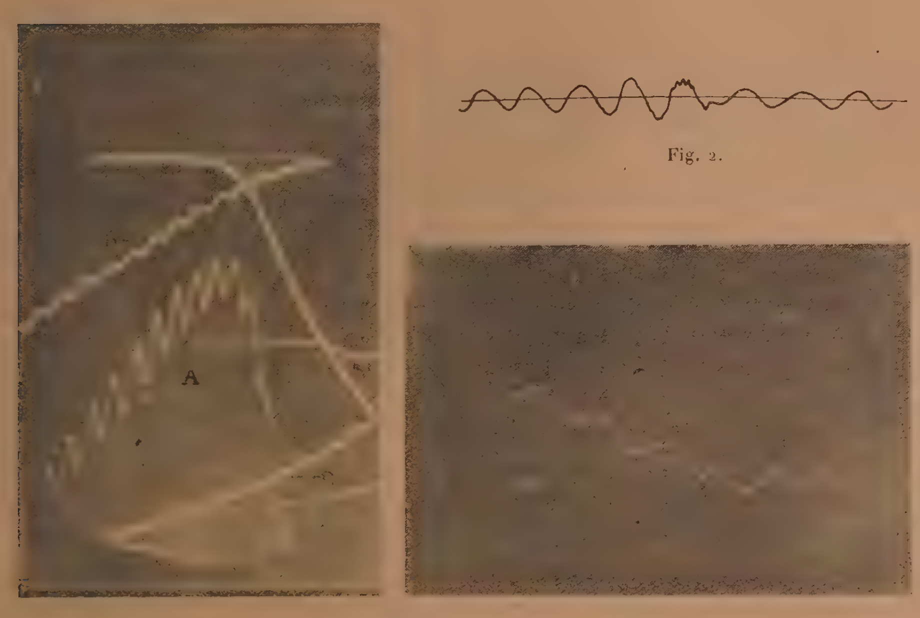


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Les trois portions du diagramme pression-temps (A), (B), (C) correspondent à trois phases différentes de la combustion et de la détente d'un même cycle. Les autres courbes de jonction situées sur la figure, et dont il y a lieu de faire abstraction, correspondent aux retours du spot dont le déplacement suivant l'axe des x sont engendrés par un oscillateur à relaxation.

Fig. 2. — Vibration prédominante (la courbe normale du diagramme étant filtrée par un filtre passé-haut à 1000 périodes par seconde). On aperçoit sur cette figure quelques vibrations secondaires.

Fig. 3. — Portion de diagramme normal pression-temps montrant l'existence de vibration secondaires.

On constate d'autre part dans le diagramme l'existence de vibrations de faible amplitude et de fréquence plus élevée que celle correspondant à l'onde prédominante (*fig.* 3). Ces vibrations secondaires prennent naissance près du point mort haut et leur fréquence particulière varie avec la position du piston. Les fréquences de ces vibrations sont comprises entre 15 et 18000 immédiatement au voisinage du point mort et peuvent descendre à 6000 vers la fin de la détente sur le moteur C. F. R. Cette

vibration s'amortit beaucoup plus vite que la vibration prédominante. La variation de la période de ce phénomène secondaire semble déceler l'existence d'ondes se propageant suivant l'axe du cylindre.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Une période solaire de* 100 *ans.* Note [1] de M. **Henri Mémery.**

Les observations concernant la durée des périodes solaires présentées dans une Note précédente [2] laissaient supposer l'existence d'une période solaire de 100 ans comprenant 9 périodes undécennales des taches solaires de 11 ans, 1 en moyenne. Or cette période séculaire paraît de plus en plus probable; en effet la reprise de l'activité solaire en 1934 indique que le dernier minimum solaire doit être fixé en 1933, année où les époques d'absence de taches ont eu la plus longue durée (novembre et décembre 1933).

Les minima solaires précédents ayant eu lieu en 1923 et en 1913, on se trouve en présence de deux périodes solaires consécutives très courtes (10 ans chacune); mais ces deux périodes sont différentes, car celle de 1923-1933 présente une particularité dont on ne trouve pas d'exemple dans les autres périodes solaires. Le maximum de cette période ayant eu lieu en 1928 se place à égale distance des deux minima, c'est-à-dire que la phase de décroissance (1928-1933) se montre de même durée que la phase ascendante (1923-1928), soit 5 ans.

Cette particularité constitue une exception remarquable, étant donné que, dans chaque période solaire, les taches augmentent en nombre et en étendue pendant 3 à 5 ans, elles restent stationnaires pendant un an ou deux, puis elles diminuent pendant 6 à 8 ans, pour recommencer un autre cycle. La phase de développement ou de croissance est toujours plus courte que la phase de décroissance. Il y a là d'ailleurs un fait d'ordre général que l'on observe dans presque tous les phénomènes physiques ou biologiques.

L'exception présentée par la période solaire de 1923 à 1933 est donc des plus curieuses et mérite de retenir l'attention, surtout si l'on note que cette particularité se retrouve aux mêmes dates des siècles précédents.

---

(1) Séance du 4 mai 1936.

(2) *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 483 à 485.

Minimum.	Maximum.	Minimum suivant.
1923	1928-1929	1933
1823	1828-1929	1833
1723	1728-1929	1733

Les observations solaires antérieures au XVIIIe siècle comportent de nombreuses lacunes; toutefois, les dates des minima et celles des maxima solaires d'avant 1700, quoique très incertaines et provenant de sources dont la valeur est discutable, se rapprochent sensiblement des millésimes ci-dessus.

Cette exception si curieuse dans la durée des phases d'une période solaire aux mêmes dates pendant plusieurs siècles paraît montrer l'existence d'une période solaire de 100 ans (quelquefois avec un décalage de ± 1 an) que l'on observe également dans le retour d'un certain nombre de saisons extrêmes (hivers rigoureux, étés très chauds), ce qui constituerait un nouveau lien entre le Soleil et les phénomènes terrestres.

PHOTOMÉTRIE STELLAIRE. — *Sur la détermination en valeurs absolues des magnitudes stellaires.* Note [1] de M. **André Lallemand**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Lorsque l'on se propose d'effectuer sur des clichés photographiques des mesures en valeurs absolues de magnitudes stellaires, il faut pouvoir rapporter le noircissement, mesuré pour chaque étoile, à une échelle de magnitudes fournie par la plaque elle-même. Une des méthodes qui donne les meilleurs résultats consiste [2] à placer devant l'objectif un réseau; on peut calculer, *a priori*, les différences de magnitudes entre l'image directe et les images diffractées reçues par la plaque et construire une échelle de magnitudes. Cette méthode s'applique à des images focales; or il est avantageux, par suite des propriétés photométriques de la plaque, de ne pas utiliser des images ponctuelles, mais de distribuer la lumière sur une petite surface de la plaque [3]. Je me propose d'indiquer une méthode qui fournit une échelle très précise de magnitudes. On fera successivement sur la même

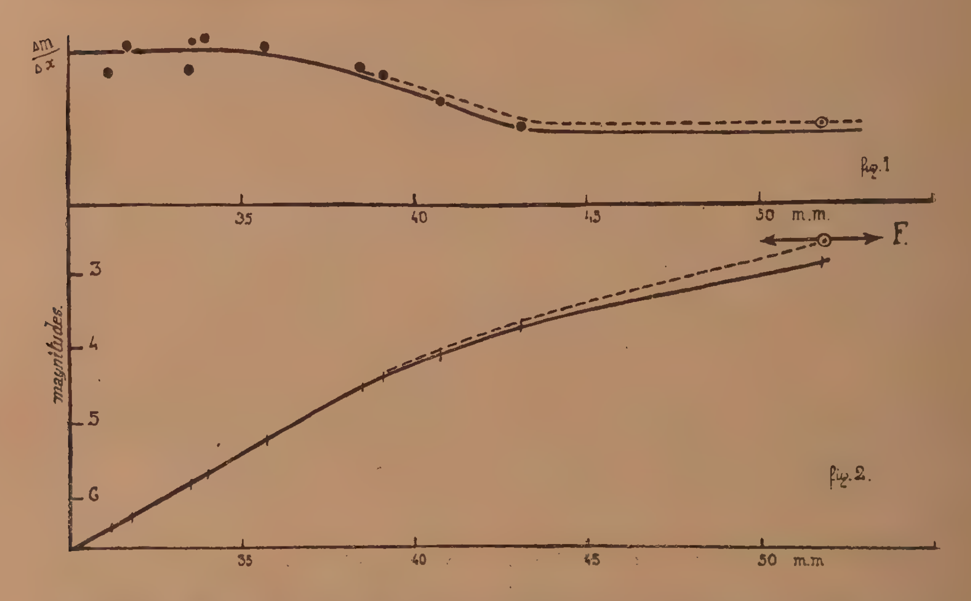
(1) Séance du 4 mai 1936.

(2) *Annals of Harvard College Obs.*, **71**, 1917, p. 446.

(3) A. Lallemand, *Bull. Soc. Fr. de Physique*, n° 379, 1935, p. 134.

plaque trois poses légèrement décalées et de même durée. Chacune des poses sera obtenue en plaçant devant la plaque un écran de densité connue.

Pour la première pose on placera une glace en verre transparent, pour la deuxième un écran neutre clair (absorbant $0^{mg},75$ environ), pour la troisième pose un écran en verre neutre foncé. Ces trois écrans possèdent des épaisseurs optiques équivalentes. On mesure les noircissements au



microphotomètre; la comparaison des deux premières poses fournit, pour chaque étoile $\Delta m/\Delta x$, Δm : magnitudes absorbées par l'écran neutre et connues, Δx, différence des densités entre les images 1 et 2 (x exprimé en millimètres du coin du microphotomètre). On tracera la courbe $\Delta m/\Delta x$ en fonction de x. On peut intégrer cette courbe à l'aide d'un planimètre et l'on obtient ainsi $m = f(x)$ donnant l'échelle des magnitudes. En prenant Δm assez petit on connaît bien la valeur des tangentes à la courbe $m = f(x)$, mais au cours de l'intégration les erreurs de mesures peuvent s'ajouter, il peut alors arriver que l'on fasse de graves erreurs dans le tracé de $m = f(x)$; c'est ici qu'intervient le troisième écran. Il doit être choisi de manière à ramener les magnitudes des étoiles les plus brillantes aux magnitudes des étoiles faibles du cliché et il permettra d'ajuster les deux extrémités de la courbe $m = f(x)$.

L'étude de cette méthode a été faite sur les Pléiades. La figure 1 repré-

sente $\Delta m/\Delta x$ en fonction de x. La figure 2 représente $m = f(x)$ (en trait plein). Mais si l'on tient compte des résultats donnés par l'écran foncé, la courbe intégrée doit aboutir en F. On tracera donc par les points représentant $\Delta m/\Delta x$ toutes les courbes possibles et le planimètre permet de choisir celle dont l'intégration aboutit en F (elle est tracée en pointillé sur la figure). La courbe d'étalonnage se trouve ainsi tracée sans aucune ambiguité.

Le fait que cette méthode exige trois poses n'entraine point qu'elle soit plus laborieuse que celle du réseau qui n'en comporte qu'une. En effet les étoiles faibles, qui demandent les temps de pose prolongés, sont obtenues ici en employant l'objectif à pleine ouverture, sans dispositif absorbant de lumière; tandis que le réseau, par ses lames opaques, empêche la moitié de la lumière d'arriver sur l'objectif; la lumière diffractée utilisée pour former les images satellites n'est pas employée non plus à la formation de l'image directe; habituellement le rendement n'est que d'un quart, ce qui oblige à allonger, avec un objectif donné, considérablement le temps de pose. Si l'on veut, dans la méthode indiquée, s'affranchir des variations de la transparence atmosphérique, il suffira de diriger sur les étoiles brillantes que l'on photographie une petite lunette photographique qui pourra indiquer si cette transparence a varié et au besoin effectuer des corrections dans les cas pas trop défavorables, ou au moins attribuer avec sûreté un poids quant à la valeur du cliché obtenu.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Températures de couleur et absorption continue de l'hydrogène pour les étoiles des premiers types spectraux.* Note de MM. **Albert Arnulf**, **Daniel Barbier**, **Daniel Chalonge** et Mlle **Renée Canavaggia**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Une étude statistique des résultats publiés récemment [1] sur la distribution de l'énergie dans les spectres continus stellaires permet de mettre en évidence un certain nombre de faits qui peuvent, dès maintenant, être signalés malgré le nombre relativement faible des étoiles considérées. La corrélation entre les températures de couleur T_1, T_2, la discontinuité D, d'une part, et le type spectral, suivant la classification d'Harvard, d'autre part, apparaît très nettement et permet d'éliminer un certain nombre d'étoiles exceptionnelles; pour les autres étoiles on peut énoncer les résultats suivants :

1° La température de couleur moyenne T_1 des étoiles AO (déduite de l'étude des spectres de 8 étoiles distinctes) est égale à 11000° K. Cette

(1) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1488.

valeur est voisine de celle, 10000°, que l'on adoptait généralement il y a quelques années et diffère beaucoup de celle qu'ont adoptée récemment Greaves, Davidson et Martin (18000°).

2° La température de couleur T_2 dans l'extrémité ultraviolette des spectres (entre les types BO et F5) semble être toujours supérieure à T_1. Nous avons calculé la différence de gradient correspondant à la différence des températures T_1 et T_2, dans la théorie de l'équilibre radiatif, à l'approximation de la formule

$$T_\nu^4 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{k}{K_\nu}\right) T_e^4 \quad [1],$$

et nous sommes arrivés au résultat

$$T_2 < T_1,$$

en contradiction avec les observations [2].

3° Les valeurs moyennes de la discontinuité D par type spectral sont les suivantes :

	B_0.	B_1.	B_2.	B_3.	B_5.	B_8.	B_9.	A_0.	A_2.	A_5.	F_5.
D	0,02	0,07	0,10	0,18	0,28	0,27	0,36	0,47	0,52	0,40	0,26

Cette discontinuité, qui caractérise l'absorption continue de l'atome d'hydrogène passe donc par un maximum vers le type A_2 et évolue, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, comme l'absorption par les raies de Balmer. Pour les supergéantes des types B et A, les valeurs de D sont inférieures à la normale.

P Cygn. est la seule, parmi les étoiles étudiées, pour laquelle la discontinuité de l'hydrogène n'apparaisse pas [3].

Barbier, Chalonge et Vassy [4] ont étudié la signification théorique de D en suivant une première analyse d'Unsöld [5] et ont signalé que les valeurs observées par eux (et qui sont en somme très peu différentes des valeurs étudiées ici) étaient supérieures à une certaine valeur théorique limite qu'elles n'aurait par dû atteindre. Mais cette théorie était assez

---

(1) EDDINGTON, *The Internal Constitution of Stars*, 1926, p. 330.

(2) Les observations de Karpov sont en accord avec les nôtres à ce sujet, *Lick Obs. Bull.*, 16, 1934, p. 159.

(3) Fait déjà signalé par Yü, *Publ. Astr. Soc. Pac.*, 39, 1927, p. 112.

(4) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1730.

(5) *Zeits. für Astroph.*, 3, 1931, p. 81.

grossière (1) et celle proposée plus récemment, par Unsöld (2) en prenant le problème dans toute sa généralité, conduit à des caleurs compatibles avec nos observations.

4° Parmi les étoiles exceptionnelles, dont il est question au début de cette Note figurent les quatre étoiles à raies d'émission γ Cass, P Cygn, υ Cygn et $\varkappa$ Drac : leurs discontinuités D ainsi que leurs températures de couleur T_1 et T_2 sont inférieures à la moyenne. Pour γ Cass, chez laquelle l'émission continue de l'hydrogène se manifeste directement, la décroissance de l'intensité avec la longueur d'onde dans ce spectre d'émission explique la valeur trop faible de T_2; la présence possible, en émission, du spectre continu lié à la série de Paschen pourrait expliquer, de façon analogue, la faible valeur de T_1. Ces explications restent valables pour les autres étoiles à raies d'émission si l'on admet que les deux spectres continus d'émission existent, mais en restant masqués par l'absorption.

Pour α Andr., la valeur de D est trop faible, mais cette anomalie disparaît si l'on admet, avec Morgan (3), que son type est B_8 et non A_0.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le mécanisme de l'électrolyse des sels de manganèse.* Note de M. **Max Geloso**, présentée par M. Georges Urbain.

Nous avons montré (4) qu'au cours de l'électrolyse des sels manganeux, la courbe potentiel anodique-courant, se compose de deux branches ascendantes. Le long de la première, au voisinage de 1v, se dépose un pseudo-bioxyde de manganèse de formule $MnO^2 n MnO$; le long de la seconde, au voisinage de 1v,6, apparaît en outre un dégagement d'oxygène.

Nous avons indiqué, de plus, que les calculs de rendement conduisent à attribuer le transport du courant au manganèse tétravalent seul, durant la première branche de courbe; à l'ensemble manganèse tétravalent oxygène, durant la seconde branche.

Je donnerai ici quelques-uns des chiffres trouvés pour ces rendements.

(1) L'absorption continue de l'hydrogène avait été négligée pour les longueurs d'onde supérieures à celles de la discontinuité et aussi pour le calcul de la moyenne de Rosseland.

(2) *Zeits. für Astroph.*, 8, 1934, p. 32 et 225.

(3) *Astr. Journ.*, 77, 1933, p. 330.

(4) M. Geloso et Mlle C. Rouillard, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1418.

$I = 0^A,200$; $Mn = 318$ at-mg/lit.

		1re branche.			2e branche.	
Potentiel final (volts)		1,230.	1,280.	1,355.	1,781.	1,855
n		0,21.	0,18.	0,20.	0,12.	0,13
Rendement pour 100.	Manganèse total	(120)	(116)	(115)	94	53
	Manganèse tétravalent ρ	99	99	96	84	47
	Oxygène (par différence $(100-\rho)$	–	–	–	16	53

Il résulte de ce tableau et des observations antérieures qu'au voisinage de 1^v se produit une oxydation du sel manganeux en peroxyde, sans intervention d'oxygène gazeux.

Le phénomène doit donc être attribué à la réaction

$$Mn^{++} \rightleftharpoons Mn^{IV+} + 2e.$$

D'autre part on sait que les ions Mn^{IV+} ne sont stables que dans les solutions très fortement acides. Dans le milieu où ils prennent naissance ici, ils subissent forcément une hydrolyse immédiate. Il en résulte du bioxyde plus ou moins hydraté, dont on constate le dépôt à l'anode

$$Mn^{IV+} + 2H^2O \rightarrow MnO^2 + 4H^+.$$

En considérant seulement les états initial et final, c'est-à-dire la somme des deux réactions précédentes, on a, sous l'influence du champ électrique une oxydation électrolytique de la forme

$$Mn^{++} + 2H^2O \rightleftharpoons MnO^2 + 4H^+ + 2e.$$

Il est possible, à l'aide de cette équation, de calculer le potentiel normal d'une électrode de bioxyde plongeant dans une solution de sel manganeux

$$_0\varepsilon_h = E - \frac{RT}{2F} Ln \frac{[H^+]^n}{[H_n^{++}]}.$$

E représente le potentiel *statique*, à intensité nulle qui est voisin de $1^v,0$ pour une concentration $[Mn^{++}] = 0,32$ ion-g/lit. à $pH = 3,3$. Tous calculs faits, $_0\varepsilon_h = 1^v,40$.

Ce résultat est très proche de celui trouvé par différents auteurs soit $1^v,35$ en moyenne.

Le long de la seconde branche de la courbe, l'oxygène se dégage. A l'oxydation électrolytique qui se poursuit, s'ajoute alors une *oxydation*

chimique

$$2.OH^- \rightleftharpoons H^2O + \frac{1}{2}O^2 + 2e,$$

$$SO^4Mn + \frac{1}{2}O^2 + H^2O \rightarrow SO^4H^2 + MnO^2.$$

Reste à expliquer la constitution complexe des pseudo-bioxydes déposés à l'anode.

C'est une remarque d'ordre général qu'il est impossible d'obtenir par voie humide un bioxyde pur répondant à la formule MnO^2. Les analyses du dépôt électrolytique ne font que confirmer ces observations. Or, des recherches antérieures m'avaient amené à proposer l'interprétation suivante [1] :

Tous les précipités de bioxydes sont gélatineux; ils proviennent de substances qui ont passé par l'état colloïdal et conservent en conséquence la composition complexe des micelles MnO^2, n MnO où n qui est inférieur à l'unité peut varier de façon continue. Le mécanisme de la formation des pseudo-bioxydes résulterait donc :

1° de l'hydrolyse partielle du sel manganeux donnant naissance à l'hydrate correspondant;

2° du déplacement de l'équilibre précédent par adsorption sur le bioxyde d'une partie de l'hydrate manganeux.

Cette hypothèse reçoit une confirmation nouvelle dans les résultats actuels.

Au cours de l'électrolyse on a constaté en effet que les pseudo-bioxydes sont susceptibles de *variation continue* suivant les conditions de leurs dépôts. On a observé en outre, une élévation très nette du degré oxydimétrique de ces composés, consécutive à une augmentation d'acidité ou, ce qui revient au même, à une rétrogradation de l'hydrolyse du sel manganeux.

Enfin cette interprétation permet de comprendre, pourquoi le manganèse tétravalent seul, dans la formule complexe des pseudo-bioxydes peut participer au passage du courant. La fraction divalente est absorbée et ne joue par conséquent aucun rôle actif dans le processus électrolytique.

---

(1) M. Geloso, *Ann. Chim.*, 10e série, 6, 1927, p. 353; 10e série, 7, 1927, p. 113.

MAGNÉTISME. — *Sur l'apparition de ferromagnétisme dans quelques sels paramagnétiques à de très basses températures.* Note [1] de MM. **Nicolas Kürti**, **Paul Lainé**, **Bernard-Vincent Rollin** et **Franz Simon**, présentée par M. Aimé Cotton.

En utilisant le sulfate double de manganèse et d'ammonium pour la production de très basses températures par la méthode magnétique, deux d'entre nous avaient observé [2] des effets qui les avaient conduits à penser que cette substance devient ferromagnétique aux très basses températures. Ces effets étaient néanmoins trop faibles pour permettre de conclure tout à fait catégoriquement. L'alun de fer ammoniacal, étudié lui aussi avec l'électroaimant d'Oxford, n'avait pas montré les mêmes caractères. Nous avons voulu voir s'il en serait encore de même en utilisant les champs plus intenses et plus étendus du grand électroaimant de Bellevue [3].

Nous avons utilisé un comprimé cylindrique d'alun ferrique de 13^{mm} de diamètre et 102^{mm} de longueur [4]. Sa susceptibilité a été mesurée par une méthode d'induction décrite antérieurement [5]. L'électroaimant était muni de pièces polaires cylindriques de 250^{mm} de diamètre. L'entrefer était de 40^{mm}. L'échantillon pouvait ainsi être placé dans un champ uniforme de 32 kilogauss.

En partant d'un champ initial de 32 kilogauss et d'une température initiale de $1^\circ,08$ K., on atteignait une température finale $T^\star$ [6] de $0^\circ,010$. (Le champ de mesure produit par le courant primaire était 1,4 gauss.) Lorsqu'on chauffait la substance, sa température apparente s'abaissait d'abord jusqu'à un minimum de $0^\circ,009$ [7] et reprenait ensuite sa course normale. (La susceptibilité passait par un maximum.)

---

(1) Séance du 4 mai 1936.

(2) N. Kürti et F. Simon, *Proc. Roy. Soc.*, **149**, 1935, p. 171.

(3) N. Kürti, P. Lainé, B.-V. Rollin et F. Simon, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1421.

(4) L'indication de la forme de l'échantillon est nécessaire à cause de l'importance du champ démagnétisant aux basses températures. Cf. *Proc. Roy. Soc.*, **152**, 1935, p. 23.

(5) N. Kürti et F. Simon, *Proc. Roy. Soc.*, **149**, 1935, p. 165.

(6) Température définie arbitrairement par l'extrapolation de la loi de Curie.

(7) Nous n'avons pas encore établi l'échelle absolue pour ces températures les plus basses. Nous pouvons cependant déduire d'expériences antérieures que ces températures sont certainement inférieures à $0^\circ,03$ K.

L'échantillon montrait, de plus, une rémanence très marquée dans cette région de température. Cette rémanence a été décelée et mesurée par deux méthodes différentes.

Dans la première méthode nous avons utilisé le dispositif qui nous servait dans la mesure des susceptibilités : le courant primaire ayant été établi dans un sens, puis coupé, on le rétablissait deux fois de suite dans le sens opposé et notait les déviations correspondantes du galvanomètre balistique. Comme le moment rémanent avait, avant ces deux dernières opérations, des signes opposés, les déviations du galvanomètre étaient différentes et leur différence permettait d'évaluer la rémanence.

Dans la seconde méthode, nous avons utilisé une bobine qui, placée à l'extérieur de l'appareil, entourait l'échantillon et était reliée à un galvanomètre balistique. La déviation de ce dernier, lorsqu'on éloignait la bobine de l'échantillon, donnait directement la rémanence. Pour éliminer les effets dus au champ magnétique terrestre, nous avons utilisé alternativement des champs magnétisants de sens opposés.

Les deux méthodes donnèrent, comme valeur de l'aimantation rémanente par centimètre cube à la température la plus basse et pour un champ inducteur de 1,4 gauss : $0,4_8$ C. G. S. (1).

Nous avons étudié ensuite la variation de cette rémanence avec la température. Nous avons trouvé qu'au cours du chauffage de l'échantillon la rémanence diminuait : à la température du maximum de susceptibilité, $T^* = 0,009°$, sa valeur était la moitié de la valeur maxima observée. Une élévation ultérieure de la température T^* de 0°,001 l'a, finalement, fait disparaître complètement.

Nous avons aussi étudié la variation de la rémanence, avec le champ inducteur, dans la région du maximum de susceptibilité. Nous avons trouvé que la rémanence augmente tout d'abord avec ce champ, mais qu'elle atteint déjà, avec un champ de 7 gauss, la valeur de saturation.

L'ensemble de ces résultats, en particulier ceux concernant la rémanence, permet de conclure que l'alun de fer ammoniacal se comporte, dans cette région de température, comme un corps ferromagnétique (2). Nous ferons ici, au sujet de ce résultat, une seule remarque : le champ interne de

(1) La valeur que l'on obtiendrait avec un cylindre infiniment long serait probablement beaucoup plus grande.

(2) Nous avons observé les mêmes phénomènes avec l'alun de chrome, mais nous n'en avons pas fait une étude détaillée.

Lorentz devrait, comme on sait [1], produire un pareil ferromagnétisme, mais une discussion des résultats obtenus avec des substances différentes montre qu'il est difficile d'expliquer les faits observés par la seule hypothèse du champ de Lorentz.

SPECTROSCOPIE. — *Effet Zeeman et effet Paschen-Back dans le cas du couplage j-j extrême. Exemple des configurations* $2p^5 ns$ *du néon.* Note de M. **Pierre Jacquinot**, présentée par M. Aimé Cotton.

Il n'a été donné jusqu'à présent aucun exemple d'effet Paschen-Back dans le cas du couplage *j-j* extrême. Les observations ont toujours été faites dans le cas Russell-Saunders (R-S), ou, récemment dans un cas intermédiaire, d'ailleurs assez mal défini (niveaux $6s6d$ de Hg). Il n'existe en effet que très peu d'exemples pouvant donner lieu à des phénomènes mesurables.

Le cas le plus simple est celui d'une configuration à deux électrons dont un électron *s*. Il relève de l'équation de W. V. Houston [2] qui introduit, outre la constante A du multiplet, un paramètre X qui, pour $X \to 0$, donne le couplage *j-j* et pour $X \to \infty$ donne le couplage R-S.

Dans le couplage R-S les quatre niveaux d'une telle configuration sont répartis entre un singulet $[{}^1P_1]$ et un triplet $[{}^3P_{0,1,2}]$ nettement séparés, et seuls les niveaux du triplet présentent l'effet Paschen-Back. Dans le couplage *j-j*, au contraire, les quatre niveaux se groupent en deux *doublets* nettement séparés par la distance A et ayant des largeurs égales approximativement à $X/3$ et à $2X/3$. Les niveaux voisins dans chaque doublet peuvent ainsi s'influencer réciproquement quand le champs augmente et donner lieu à un effet Paschen-Back observable même quand A est très grand, alors que dans le cas R-S l'effet croît comme $1/A$.

Dans l'effet P. B. commençant les écarts peuvent se mettre sous la forme $\Delta\nu_m = mg\omega + \beta_m\omega^2$, ω étant le champ en cm^{-1} et m le quantum magnétique, et l'on peut calculer les constantes β_m à partir de l'équation de Houston. Nous ne donnerons ici que les principaux résultats de ce calcul. Chaque coefficient peut se mettre sous la forme $\beta = \beta_{j.j} + \beta_{R.S}$, $\beta_{j.j}$ et $\beta_{R.S}$ étant respectivement les coefficients quand $X \to 0$ et quand $X \sim \infty$ (pour les

---

([1]) Cf. P. Debye, *Ber. Sächs. Akad. Wiss.*, 86, 1934, p. 105.

([2]) *Phys. Rev.*, 33, 1929, p. 297.

niveaux ${}^1P_1$ et ${}^3P_1$ cette équivalence n'est valable qu'en négligeant les termes en X^2). Dans les cas très voisins du couplage j-j complet $\beta_{R.S}$ est négligeable devant β_{jj}; on a, pour chaque « doublet » $\beta = \beta_{j.j} = k/\delta$, δ étant la largeur du doublet, et k un coefficient numérique propre à chaque niveau et sous-niveau et de signe tel que les raies voisines subissent dans chaque doublet un effet de *répulsion* réciproque.

Le spectre du néon contient une série montrant le passage du couplage R-S au couplage j-j extrême : c'est la série $2p^5 ns$. On peut lui appliquer l'équation de Houston comme à une configuration ps, à condition de prendre X et A négatifs. Chaque terme comprend 4 niveaux de notation R-S : ${}^1P_1$, ${}^3P_0$, ${}^3P_1$, ${}^3P_2$, appelés par Paschen s_2, s_3, s_4, s_5. Leur séparation en « doublets » devient très nette à partir de $n = 5$, le doublet $s_4 - s_5$ ayant une largeur à peu près double de $s_2 - s_3$. Nous avons étudié les raies suivantes, combinaisons de ces niveaux avec le niveau p_{10} :

$5s_2 - p_{10}$...	5433 Å	$5s_3 - p_{10}$...	5448	$5s_4 - p_{10}$...	5662	$5s_5 - p_{10}$...	5689
$6s_2 - p_{10}$...	4656 Å	$6s_3 - p_{10}$...	4661	$6s_4 - p_{10}$...	4827	$6s_5 - p_{10}$...	4837
$7s_2 - p_{10}$...	4334 Å	$7s_3 - p_{10}$...	4336				

Ces raies sont très faibles et, sauf 5689 (¹), n'ont jamais été photographiées dans le champ.

La source est un tube rempli de néon à la pression de 2^{mm}, excité en haute fréquence avec décharge parallèle au champ et regardé « en bout ». La colonne lumineuse, de 3^{cm} de long était placée transversalement dans un champ de 50000 gauss, uniforme sur environ 4^{cm} de longueur, donné par le grand électroaimant de Bellevue. Le spectrographe est constitué par un grand réseau de Rowland utilisé dans le deuxième ordre, suivant un montage Eagle rendu stigmatique par une lentille cylindrique. Les temps de pose ont varié entre 2 et 10 heures.

Dans le tableau ci-après on trouve; pour chaque terme de la série, les valeurs de A et de X, les largeurs en cm^{-1} des doublets $s_2 - s_3$ et $s_4 - s_5$, ainsi que, pour chaque niveau les valeurs en cm^{-1} des déplacements $d = \beta\omega^2$ (ici $\omega^2 = 5,5$) mesurées et calculées; on y trouve aussi les valeurs de g mesurées et calculées d'après les formules de Houston. L'accord est partout satisfaisant, sauf pour le facteur g du niveau $7s_2$.

(¹) K. MURAKAWA et T. IWAMA, *Sc. Pap. Tokyo*, 13, 1930, p. 283.

x	A	X.	s_2-s_3.	s_4-s_5.		s_2 $m=0$.	s_2 $m=\pm1$.	s_3.	s_4.	s_5.
5	260	0,53	50	84	d_{mes}	0,04	0	$0,04_5$	∼0	∼0
					d_{calc}	0,05	0	0,05	0,006	0,006
					g_{mes}		$1,29_5$	0	1,207	–
					g_{calc}		1,292	0	1,208	–
6	260	0,25	22	42	d_{mes}	0,10	0	0,11	∼0	∼0
					d_{calc}	0,11	0	0,11	0,014	0,014
					g_{mes}		$1,31_3$	0	$1,18_4$	$1,50_0$
					g_{calc}		1,314	0	1,186	1,500
7	260	0,12	11	24	d_{mes}	0,21	0	0,22	–	–
					d_{calc}	0,22	0	0,22	–	–
					g_{mes}		$1,31_5$	0	–	–
					g_{calc}		1,324	0	–	–

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *La loi de Talbot en photométrie photoélectrique.* Note (1) de M. **Georges-Albert Boutry**, transmise par M. Ch. Fabry.

Pour étendre la loi de Talbot à un récepteur physique, on peut envisager deux énoncés qui ne se confondent que si la réponse du récepteur est linéaire :

I. *La réponse intégrale d'un récepteur qui reçoit un flux lumineux variant périodiquement est la même que si l'énergie lumineuse reçue était uniformément distribuée dans le temps.*

II. *Le facteur de transmission apparent d'un disque tournant de Talbot, mesuré à l'aide du récepteur, est égal à sa transparence géométrique, c'est-à-dire au quotient par 2π de l'angle total d'ouverture des secteurs transparents.*

L'énoncé II a été concrétisé à dessein. Quand il est vérifié, le disque devient un étalon de transparence calculable indépendant du temps et de la longueur d'onde. L'expérience m'a montré que les cellules photoémissives y obéissent mal.

Les résultats ci-après correspondent à des vitesses de rotation donnant 55 éclairs par seconde (durée totale de chaque éclair : 0,016 à 0,0015 seconde; passage de l'obscurité à la pleine lumière en 25 à 50 microsecondes). La sensibilité et la fidélité des mesures atteignent 10^{-3}.

---

(1) Séance du 4 mai 1936.

A. *Cellules à vide.* — Elles ne vérifient pas mieux l'énoncé II qu'elles ne vérifient la loi de proportionalité. Voici des exemples :

T géométrique		$0,889_6$	$0,401_6$	$0,100_0$
T apparent	Cellule 3512	$0,889_1$	$0,403_7$	$0,101_1$
	Cellule CP	$0,890_9$	$0,406_0$	$0,100_7$
	Cellule SP	$0,889_4$	$0,405_5$	$0,104_7$

Les trois cellules, bien d'accord pour les grandes transmissions, donnent des résultats qui divergent de plus en plus quand les transmissions mesurées diminuent; l'influence possible de la diffraction, sûrement très faible, n'est pas seule en cause. Sauf un seul nombre, toutes les transmissions apparentes excèdent les transparences géométriques; toutes les cellules étudiées avaient des cathodes sensibilisées par une mince couche de cæsium déposée sur argent ou sur enduit salin.

b. Cellules à atmosphère gazeuse. — Les écarts peuvent être très importants; pour certaines (cathodes de potassium massif sensibilisées par décharge dans l'hydrogène) ils ont lieu par défaut; pour d'autres (cathodes comme en A), par excès. Exemples (le flux est partout le même) :

T géométrique		$0,889_6$	$0,634_6$	$0,401_6$	$0,253_0$	$0,158_8$	$0,100_0$
T apparent	Cellule SQ (Pot.)	$0,888_0$	$0,621_0$	$0,383_0$	$0,235_9$	$0,150_6$	$0,094_3$
	Cellule 3530 (Cs)	$0,893_0$	–	$0,410_0$	–	$0,165_0$	$0,103_7$

En règle générale, les écarts sont d'autant plus grands que le point figuratif du fonctionnement de la cellule est placé plus près de la nappe d'instabilité de sa surface caractéristique. Exemples :

Cellule SQ	Tension, volts	170	164	160	140	120
	T apparent	$0,147_9$	$0,149_9$	$0,150_6$	$0,156_7$	$0,160_0$
Cellule D (Cs.)	Tension, volts	76	70	50	–	–
	T apparent	0,448	0,420	0,404	–	–

Le sens des écarts semble lié à la nature de la couche sensible, le remplissage gazeux en augmentant l'ordre de grandeur dans chaque cas. Cette manière de voir est confirmée par le fait que les phénomènes de dérive suivent des lois très différentes pour chaque catégorie de cellules. Chez les cellules à couche mince de cæsium, la dérive est en grande partie supprimée par l'éclairage intermittent, comme si une polarisation de la couche sensible (mauvaise conductrice) s'établissait en éclairage continu. Dans tous les cas, les transmissions apparentes varient avec les vitesses de rotation, mais, entre 25 et 200 éclairs par seconde l'ordre de grandeur de ces variations est *bien plus faible* que les écarts moyens constatés.

La conclusion pratique est pessimiste : avec deux cellules différentes, la transmission apparente d'un même disque peut varier, dans des cas extrêmes de 5 pour 100 (cellules à vide) à 25 pour 100 (cellules à atmosphère gazeuse). Avec la même cellule à atmosphère gazeuse utilisée dans des conditions diverses, des variations de 15 pour 100 ne sont pas rares.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Séparations par décantations de couches liquides dans les verres boro-alcalino terreux fondus.* Note [1] de M. **Marc-Antoine Foëx**, présentée par M. Georges Urbain.

De nombreux verres boriques, particulièrement ceux de chaux, de strontiane et de baryte, donnent deux couches liquides entre certaines limites de concentrations et de températures. La couche supérieure présente dans tous les cas au refroissement un aspect vitreux et opalescent.

Guertler [2] a analysé la composition de ces verres. Il a montré l'enrichissement en oxyde métallique de la couche supérieure par élévation de température et l'appauvrissement simultané de la partie inférieure. Audessus d'une certaine température il ne trouve plus qu'une masse homogène.

Nous avions [3] examiné, à l'aide des conductibilités électriques, l'évolution de ces séparations en fonction de la concentration en chaux pour un verre boro-calcique.

Dans cette étude nous avons tout d'abord refait à 1200° les analyses relatives à la composition des couches données par les verres ne contenant qu'un seul oxyde métallique, puis recherché ce qui se passe dans le cas des verres boriques contenant à la fois de la chaux et de la baryte. Nous avons mesuré les densités à 1200° des couches inférieures et supérieures des différents verres fondus.

Les opérations ont été faites en creuset de terre réfractaire ou de platine. Après avoir procédé à une agitation de quelques minutes, nous avons laissé les solutions se séparer pendant 1 heure à la température fixée (1200°).

Il ne faut pas procéder trop vite en raison de la viscosité qui empêche les échanges rapides, sinon les résultats obtenus auraient peu de signification.

---

(1) Séance du 27 avril 1936.

(2) *Zeit. für anorg. Chem.*, **40**, 1904, p. 225 et 337.

(3) M. A. Foëx, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1100.

Les densités ont été mesurées par la méthode hydrostatique en pesant une sphère de platine, plongée d'abord dans l'air, puis dans le verre fondu.

A. *Verres ne contenant qu'un seul oxyde métallique :*

		Composition en poids pour 100.	Composition en molécules.	Densité.	Rapport des densités des deux couches.
		Verres boro-barytiques.			
Couche inférieure	B^2O^3....	69,6	100	2,49	1,491
	BaO	30,4	19,8		
Couche supérieure	B^2O^3....	92,65	100	1,67	
	BaO	7,35	3,6		
		Verres boro-stractiques.			
Couche inférieure	B^2O^3....	72,1	100	2,33	1,503
	SrO	27,9	26,0		
Couche supérieure	B^2O^3....	97,4	100	1,55	
	SrO	2,61	1,8		
		Verres boro-calciques.			
Couche inférieure	B^2O^3....	77,95	100	2,30	1,503
	CaO	22,05	35,2		
Couche supérieure	B^2O^3....	98,9	100	1,53	
	CaO	1,13	1,42		

Le rapport des densités des couches inférieures et supérieures est le même pour les différents systèmes à une température donnée et dans les limites d'erreur de l'expérience.

B. *Verres contenant à la fois de la chaux et de la baryte :*

En abscisses sont portées le nombre de molécules de chaux et de baryte pour 100 molécules d'anhydride borique, contenues au total dans les deux couches. En ordonnées sont indiquées le nombre de molécules de chaux et de baryte pour 100 molécules d'anhydride borique contenues dans les couches inférieures (*fig.* 1) et supérieures (*fig.* 2).

Soient A, I et S le rapport des nombres de molécules de chaux et de baryte, respectivement, dans le système global, dans la couche inférieure et dans la couche supérieure. On a dans tous les cas $I > A > S$.

Lorsqu'on augmente les quantités d'anhydride borique, les proportions totales de chaux et de baryte restant les mêmes, I se rapproche de A. S s'en éloigne. L'inverse se produit quand on diminue les quantités d'anhydride borique.

Par élévation de température on enrichit la couche supérieure en oxyde

métallique et appauvrit la couche inférieure, mais I et S n'évoluent que lentement.

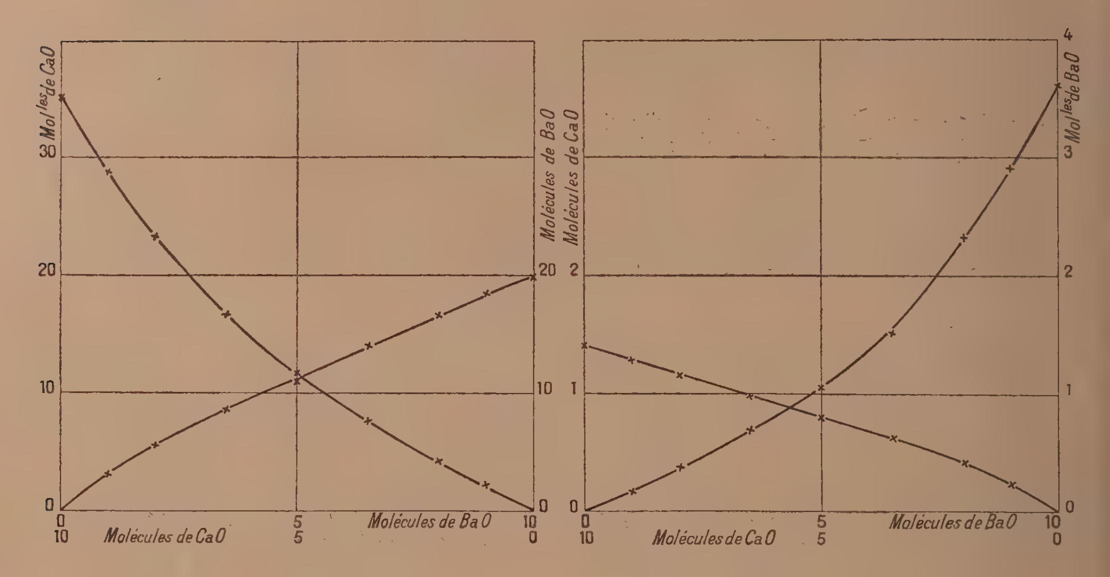


Fig. 1. — Couche inférieure.

Fig. 2. — Couche supérieure.

La remarque précédente sur les densités s'applique à ces verres.

En résumé, nous avons constaté des différences de répartition de la chaux et de la baryte entre les deux couches obtenues après fusion de verres boro-calco-barytiques. Le rapport de densité des deux couches est constant à une température donnée, pour tous les verres alcalino-terreux.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de l'hydratation de quelques complexes cobaltiques*. Note de M. **Julien Brüll**, présentée par M. Georges Urbain.

Les sels de cobalti-dichloro-diéthylène-diamine s'hydratent lentement en solution aqueuse selon les deux réactions :

(*a*) $$\left[\mathrm{Co\ en^2} \begin{matrix}\mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right]^{+} + \mathrm{H^2O} = \left[\mathrm{Co\ en^2} \begin{matrix}\mathrm{Cl} \\ \mathrm{H^2O}\end{matrix}\right]^{++} + \mathrm{Cl^-},$$

(*b*) $$\left[\mathrm{Co\ en^2} \begin{matrix}\mathrm{Cl} \\ \mathrm{H^2O}\end{matrix}\right]^{++} + \mathrm{H^2O} = \left[\mathrm{Co\ en^2} \begin{matrix}\mathrm{H^2O} \\ \mathrm{H^2O}\end{matrix}\right]^{+++} + \mathrm{Cl^-}.$$

Matsuno [1] a mesuré les constantes de vitesse de ces deux réactions, en admettant que la vitesse initiale est due uniquement à la première et la vitesse finale à la seconde. Mais J. N. Brönsted [2] a montré que, du fait de leur hydrolyse, la constante de vitesse d'hydratation des hydrines diminue peu à peu au cours de la réaction. La constante calculée par Matsuno d'après la vitesse finale n'a donc pas de signification précise.

Nous avons repris l'étude de cette hydratation, soit sur le chlorure violeo (1,2), soit sur le chlorure praseo (1,6). Dans le cas du sel violeo, par exemple, et à 18°, la constante de vitesse de la réaction (*a*) ne varie pas pendant la première heure, elle augmente ensuite du fait de la réaction (*b*). Nous avons mesuré directement la vitesse de cette seconde réaction en partant de la chlorohydrine $Cl^2\left[Co\,en^2 \begin{matrix} Cl & 1 \\ H^2O & 2 \end{matrix}\right]$, conformément aux résultats de Brönsted (*loc. cit.*), nous avons observé que la constante diminue au cours du temps; une extrapolation facile permet d'obtenir sa vraie valeur au début de la réaction. Nous avons opéré de la même manière avec le chlorure praseo et la chlorohydrine correspondante [3]. Enfin nous avons étudié la vitesse d'hydratation du chlorure transchlorohydroxo

$$Cl\left[Co\,en^2 \begin{matrix} Cl & 1 \\ OH & 6 \end{matrix}\right] \text{ [4]}.$$

Ces différentes réactions ont été suivies par des mesures de conductivité électrique. Le calcul de la constante de vitesse d'après la formule de Lamb et Marden [5] nécessite la connaissance de la conductivité moléculaire à la fin de la réaction. La valeur expérimentale de cette conductivité n'ayant, d'après la remarque précédente (hydrolyse), pas de sens précis, il nous a paru plus correct de la calculer à partir de la conductivité initiale.

La constante est alors donnée par les formules

$$k = \frac{1}{t}\log\frac{\eta_0}{2\eta_0 - \eta_t},$$

dans le cas d'un cation complexe monovalent comme $\left[Co\,en^2 \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right]^+$, $\left[Co\,en^2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right]^+$, etc.
et

$$k = \frac{1}{t}\log\frac{\eta_0}{3\eta_0 - 2\eta_t}$$

pour les ions divalents comme $\left[Co\,en^2 \begin{matrix} Cl \\ H^2O \end{matrix}\right]^{++}$.

---

(1) *Sci. Imp. Univers. Tokyo*, 41 pt. 11, 1921, p. 12.
(2) *Z. physik. Chemie*, **122**, 1926, p. 383.
(3) Préparé d'après Kinderlen, *Lieb. Ann.*, 438, 1924, p. 216.
(4) Préparé d'après Meisenheimer et Kinderlen, *Lieb. Ann.*, 438, 1924, p. 241.
(5) *J. of the Amer. Chem. Society*, 33, 1911, p. 1873.

Nous avons vérifié notre formule par la mesure de l'hydratation du nitrate-nitrato-pentamine. Pour une réaction totale et où l'hydrolyse n'intervient pas, les formules précédentes donnent les mêmes résultats que celle de Lambet-Marden (*loc. cit.*).

Dans ces conditions nous avons obtenu les résultats suivants :

Réactions.	Constante de vitesse à 18° pour une concentration de $0^{mol},001$ par litre.
$Cl\left[Co\,en^2 \begin{matrix} Cl\,1 \\ Cl\,2 \end{matrix}\right] + H^2O \rightarrow Cl^2\left[Co\,en^2 \begin{matrix} H^2O\,1 \\ Cl\,2 \end{matrix}\right]$ ……	$k = 4,35.10^{-3}$
$Cl^2\left[Co\,en^2 \begin{matrix} H^2O\,1 \\ Cl\,2 \end{matrix}\right] + H^2O \rightarrow Cl^3\left[Co\,en^2 \begin{matrix} H^2O\,1 \\ H^2O\,2 \end{matrix}\right]$ ……	$k = 1,38.10^{-3}$
$Cl\left[Co\,en^2 \begin{matrix} Cl\,1 \\ Cl\,6 \end{matrix}\right] + H^2O \rightarrow Cl^2\left[Co\,en^2 \begin{matrix} H^2O\,1 \\ Cl\,6 \end{matrix}\right]$ ……	$k = 1,02.10^{-3}$
$Cl^2\left[Co\,en^2 \begin{matrix} H^2O\,1 \\ Cl\,6 \end{matrix}\right] + H^2O \rightarrow Cl^3\left[Co\,en^2 \begin{matrix} H^2O\,1 \\ H^2O\,6 \end{matrix}\right]$ ……	$k = 1,28.10^{-3}$
$Cl\left[Co\,en^2 \begin{matrix} Cl\,1 \\ OH\,6 \end{matrix}\right] + H^2O \rightarrow Cl^2\left[Co\,en^2 \begin{matrix} H^2O\,1 \\ OH\,6 \end{matrix}\right]$ ……	$k = 1,18.10^{-2}$

Ces constantes n'ont d'ailleurs qu'une valeur relative, car elles dépendent de la concentration des complexes correspondants. C'est ainsi que pour la première réaction et pour une concentration cinq fois plus grande, la constante et abaissée de 25 pour 100. Elles permettent cependant de comparer les vitesses d'hydratation des différents ions. On remarquera la différence marquée des vitesses d'hydratation du chlorure violeo et de son isomère praseo et la valeur particulièrement élevée de la vitesse relative au sel *trans*-hydroxo-chloro.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la substitution de l'eau au chlore dans l'ion cobaltidichloro*-trans-*diéthylènediamine*. Note de MM. **Osias Binder** et **Pierre Spacu**, présentée par M. Georges Urbain.

Les solutions aqueuses vertes de chlorure de cobaltidichloro-*trans*-diéthylènediamine virent au violet avec le temps.

S. M. Jörgensen (¹) attribue ce changement de couleur à la formation d'un sel aquo. A. Werner et Ch. Herty (²) ont montré que la conductivité

(¹) *J. prakt. Chem.*, 2ᵉ série, **39**, 1889, p. 15, et **41**, 1890, p. 448.
(²) *Z. phys. Chem.*, **38**, 1901, p. 331.

moléculaire de la solution du sel praséo varie lentement à 0°, fortement à 25°, par suite de la formation du sel monoaquo *cis*. J. Shibata (1), C. Schleicher (2), A. Uspensky et K. Tschibisoff (3) ont conclu de leurs études spectrographiques ou spectrophotométriques que la substitution de l'eau au chlore (aquotisation) a lieu suivant les réactions :

$$\underset{\text{vert.}}{trans[Co\,en^2Cl^2]Cl} \xrightarrow{H^2O} \underset{\text{violet.}}{cis[Co\,en^2(H^2O)Cl]Cl^2} \xrightarrow{H^2O} \underset{\text{rouge.}}{cis[Co\,en^2(H^2O)^2]Cl^3}.$$

Enfin K. Matsuno (4) a étudié le mécanisme de ces réactions par la coagulation d'une solution colloïdale de sulfure arsénieux sous l'action du sel praséo à 25°. Les deux réactions monomoléculaires suivantes se produiraient successivement :

$$\underset{\text{vert.}}{trans[Co\,en^2Cl^2]Cl} \xrightarrow{H^2O} \underset{\text{violet.}}{trans[Co\,en^2(H^2O)Cl]Cl^2} \xrightarrow{H^2O} \underset{\text{rouge.}}{cis[Co\,en^2(H^2O)^2]Cl^3}.$$

Le désaccord des résultats de Matsuno avec les travaux antérieurs porterait sur le produit intermédiaire de l'aquotisation du sel praséo. Les précédents admettent la formation du *cis*-monoaquo, tandis qu'il s'agirait pour Matsuno d'un *trans*-monoaquo qui se transformerait dans le produit final *cis*-diaquo par l'intermédiaire d'un composé *trans*-diaquo peu stable.

La thèse de Matsuno nous paraît peu probable du fait que l'ammine praséo se transforme facilement, en solution, en sel violéo. De plus, à partir du *cis*-violéo, on peut préparer le sel *cis*-monoaquo; tandis que le *trans*-monoaquo ne peut être préparé ni à partir du sel praséo ni à partir du sel violéo. D'ailleurs la couleur violette observée par Matsuno serait plutôt en faveur de la formation du *cis*-monoaquo qui est rouge bleuâtre que du *trans*-monoaquo qui est gris vert.

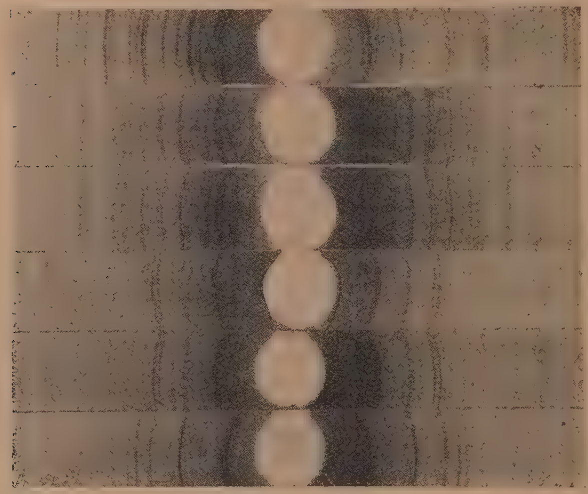
Nous avons repris ces recherches sur l'aquotisation des solutions aqueuses de chlorure de cobaltidichloro-*trans*-diéthylènediamine. Pour cela nous avons étudié par l'analyse chimique et par la diffraction des rayons X plusieurs phases solides obtenues par refroidissement des solutions en cours d'évolution par chauffage au bain-marie, à diverses étapes de cette aquotisation. Les spectres X ont été comparés entre eux et avec ceux des com-

---

(1) *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, **37**, Art. **2**, 1915, p. 25.
(2) *Dissertation, Zürich*, 1921, p. 23 et 42.
(3) *Z. anorg. Chem.*, **164**, 1927, 329.
(4) *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, **41**, Art. **11**, 1921, p. 12; *Bul. Chem. Soc. Japan*, **1**, 1926, p. 133.

plexes *trans*-dichloro, *cis*-dichloro, *cis*-monoaquo et *cis*-diaquo que nous avons préparés d'après les méthodes de Werner.

Pour obtenir ces spectres, nous avons utilisé la radiation K_α du cobalt (K_β a été retenue par une feuille mince de fer).



[Co en² Cl²] Cl *trans*.

produit de l'évaporation à sec du sel *trans*.

[Co en² Cl²] Cl *cis*.

[Co en² (H²O) Cl] Cl² *cis*.

produit d'aquotisation.

[Co en² (H²O)²] Cl³ *cis*.

Ces recherches nous ont permis de constater que :

1° Les complexes *trans*-dichloro, *cis*-dichloro, *cis*-monoaquo et *cis*-diaquo donnent des spectres de diffraction de rayons X bien distincts;

2° Les diverses phases solides que nous avons préparées par aquotisation du chlorure-praséo sont identiques entre elles;

3° Le spectre de diffraction de rayons X du produit d'aquotisation est identique à celui du sel *cis*-monoaquo.

Par suite nous sommes en droit de conclure que la phase solide résultant de l'aquotisation du chlorure de cobaltidichloro-*trans*-diéthylènediamine n'est que le chlorure de cobaltichloroaquo-*cis*-diéthylènediamine. Toutefois l'évaporation à sec de la solution du sel praséo donne le sel violéo, ce qui est en accord avec les travaux de S. M. Jörgensen (1), A. Werner (2), Uspensky et Tschibisoff (*loc. cit.*).

---

(1) *J. prakt. Chem.*, 2e série, **41**, 1890, p. 448.

(2) *Lieb. Ann.*, **386**, 1912, p. 1 et 48.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude polarimétrique du malate d'aluminium.* Note de M. **Jean Louis Delsal**, présentée par M. Robert Lespieau.

Comme suite aux recherches polarimétriques de M. Pariselle [1] sur le tartrate d'aluminium, nous avons étudié le malate d'aluminium dans le but de comparer les résultats. Quadrat et Korecky [2] signalent comme probable la formation de deux complexes avec l'acide malique contenant respectivement 3 Al et 4 Al pour 2^{mol} d'acide. Nous n'avons pas trouvé ces résultats et avons au contraire isolé un complexe dans lequel le rapport acide/Al = 1.

1° *Courbes de variations continues de Job.* — La courbe construite pour les mélanges d'acide malique (MH^2) et d'alumine indique nettement un minimum pour la proportion indiquée. On peut donc prévoir l'existence d'un complexe contenant 1 atome de métal par molécule d'acide. La courbe construite pour les mélanges de malate acide de sodium et d'alumine conduit aux mêmes conclusions que la courbe précédente.

2° *Courbes de neutralisation de mélanges d'acide malique et d'un sel d'aluminium dans la proportion* 1 Al *pour* 1 MH^2 :

2^{cm^3} MH^2 moléculaire; 2^{cm^3} $(SO^4)^3Al^2$ (1 Al par litre);
Volume total : 50^{cm^3}; tube 4^{dm}; T. 21°.

NaOH (N) (en cm³)...	0.	2.	4.	5.	6.	7.	7,5.	8.	9.	10.
α raie verte du Hg [3].	−0°08	−0°25	−1°	−1°63	−2°30	−2°90	−2°31	−1°56	−0°36	(précipité alumine)

La courbe présente un minimum pour 3^{mol},5 de soude. Nous avons vérifié que ce minimum était indépendant de la concentration des réactifs. La courbe suivante vérifie que le minimum ne se déplace pas.

5^{cm^3} MH^2 moléculaire; 5^{cm^3} $(SO^4)^3Al^2$ (1 Al par litre);
Volume total : 30^{cm^3}; tube 4^{dm}.

NaOH (N) (en cm³)....	10.	15.	16.	17.	17,5.	18.	20.	22,5.
α raie verte du Hg..	−3°03	−7°15	−8°	−9°	−9°70	−9°40	−7°02	−1°82

En suivant le pouvoir rotatoire en fonction du temps et en traçant pour

---

(1) *Comptes rendus*, **185**, 1927, p. 130; **196**, 1933, p. 918; **197**, 1933, p. 1214.

(2) *Collection des travaux chimiques de Tchécoslovaquie*, **2**, 1930, p. 169.

(3) Les solutions présentent une très forte mutarotation. Les pouvoirs rotatoires indiqués sont ceux relatifs à l'équilibre.

chaque point la courbe $f(\alpha, t)$ on peut en déduire approximativement le pouvoir rotatoire à l'instant zéro. La courbe obtenue en portant en ordonnées ces pouvoirs rotatoires extrapolés et en abscisses le nombre de molécules de base indique un minimum pour 3 molécules de base. Ce point correspond à la formation de l'acide aluminomalique analogue à l'acide aluminotartrique.

Nous arrivons aux mêmes conclusions en remplaçant le sulfate d'aluminium par l'alun de potasse ou l'alun d'ammoniaque et la soude par l'ammoniaque. Les courbes de neutralisation obtenues avec $2MH^2$ et 1 Al, $3MH^2$ et 1 Al, $1MH^2$ et 2 Al ne donnent pas un minimum aussi net que dans le cas précédent.

La courbe électrométrique de la neutralisation par la soude d'un mélange de $1MH^2$ et $1/2(SO^4)^3Al^2$ indique un changement de pente net correspondant au point singulier obtenu par la polarimétrie.

3° *Préparation des complexes.* — En dissolvant 1^{mol} d'alumine fraîchement précipitée et lavée jusqu'à disparition de l'ammoniaque dans 1^{mol} d'acide malique, la dissolution est totale à chaud (sans que l'on puisse dissoudre plus d'une molécule d'alumine par molécule d'acide). En concentrant à chaud la solution obtenue on obtient par refroidissement des cristaux blancs peu solubles dans l'eau, très hygroscospiques. Desséchés dans un dessiccateur à $CaCl^2$, puis à 100° ils perdent $2H^2O$. L'analyse conduit à la formule brute $C^4O^6H^5Al$.

Si l'on effectue une cryoscopie de ce corps dans l'eau on trouve un poids moléculaire double du précédent. Il faut donc admettre l'existence d'un acide aluminomalique $C^8O^{12}H^{10}Al^2$.

Ce fait permet d'interpréter le minimum de la courbe polarimétrique qui correspond par suite à 7^{mol} de base pour 2^{mol} d'acide malique. En déduisant les 6^{mol} nécessaires pour la libération de l'alumine on peut donc concevoir l'existence d'un sel monosodé de l'acide dialuminodimalique à grand pouvoir rotatoire. Si l'on prépare une solution correspondant à ce minimum et que l'on concentre à chaud il cristallise d'abord l'acide dialuminodimalique peu soluble puis en concentrant à quelques centimètres cubes un précipité amorphe blanc très soluble correspondant au dérivé disodé.

En partant de $2Al(OH)^3 + 2MH^2 + 2NaOH$ on obtient uniquement le sel disodé précédent.

Si l'on ajoute encore une molécule de soude, l'alumine ne se dissout plus, il n'existe pas de dérivé plus sodé.

Les résultats polarimétriques et électrométriques sont donc bien en

accord avec l'existence de l'acide dialuminodimalique et de son sel disodé que nous avons isolés. Il existe probablement en solution un autre complexe monosodé à plus grand pouvoir rotatoire que les deux précédents.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation du bicarbonate de sodium.* Note de M. **Ernest Toporescu**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Mon étude sur la préparation du bicarbonate de sodium ([1]) a été l'objet d'une critique très vive de M. B. Neumann et M. R. Domke ([2]).

Contrairement aux reproches de ces savants, j'ai rappelé les travaux antérieurs de Fedotieff dans mon mémoire complet ([3]).

Il est impossible, disent-ils, d'obtenir à 35°, sous la pression atmosphérique les dissolutions de bicarbonate d'ammoniaque sur lesquelles j'ai opéré. En fait, à cette température, je n'ai pas travaillé sous cette pression; je l'ai indiqué dans la deuxième de mes Notes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide diméthyl-2.4-phénylacétique. Sa préparation à partir de l'acide pinonique.* Note de M. **Jean-Vincent Harispe**, présentée par M. Marcel Delépine.

En 1909, Barbier et Grignard ([4]) ont obtenu l'acide diméthyl-2.4-phénylacétique en chauffant « pendant 14 heures à 100°, en autoclave émaillé, des quantités équimoléculaires d'acide pinonique et de brome avec un poids d'eau égal à la somme des poids des substances réagissantes ».

Reprenant les expériences de ces auteurs, nous avons obtenu un rendement d'environ 20 pour 100 de la théorie. Il se forme en outre des résines abondantes dont la séparation oblige à des manipulations longues et délicates.

Dans le triple but d'améliorer le rendement, d'accélérer la réaction et

([1]) *Comptes rendus*, **174**, 1922, p. 870; **175**, 1922, p. 268.

([2]) *Z. für Electrochemie*, **34**, 1928, p. 138.

([3]) *Bul. Sect. Scient. Acad. roumaine*, **10**, 1926, p. 106, cité dans *Chem. Centralblatt*, **11**, 1927, p. 231.

([4]) *Comptes rendus*, **148**, 1909, p. 646.

de faciliter l'isolement de l'*acide diméthyl-2.4-phénylacétique*, nous avons mis au point la technique suivante :

Dissoudre 184^{g} (1^{mol}) d'acide pinonique dans 344^{g} de solution concentrée d'acide chlorhydrique. Ajouter 160^{g} de brome et agiter. La réaction vive terminée, chauffer trois heures à reflux au bain-marie bouillant, puis estérifier par le méthanol la masse réactionnelle refroidie. Rectifier avec précaution sous pression réduite. Le *diméthyl-2.4-phénylacétate de méthyle* (126^{g}) [Eb_{20} : 138° (corr.)] est ainsi séparé de 41^{g} de résines foncées indistillables. La saponification de cet ester est pratiquement quantitative. Rendement : 70 pour 100 de la théorie à partir de l'acide pinonique, ou 42 pour 100 à partir de l'essence de *Pinus halepensis*, matière première naturelle (en préparant l'acide pinonique suivant la technique de M. Delépine), soit un chiffre à peu près double de celui que peuvent fournir les modes d'obtention classiques de l'acide diméthyl-2.4-phénylacétique à partir du *m*-xylène.

L'étude de la réaction de Barbier et Grignard nous a amené à proposer le mécanisme suivant :

1° Dans une première phase, dont la durée est fonction de l'homogénéité du milieu, un atome de brome se substitue à un atome d'hydrogène de l'acide pinonique (I), vraisemblablement à celui supporté par le carbone voisin du groupement carbonyle.

```
     CH³                        CH³                        CH³
     |                          |                          |
     CO                         CO                         CO
HC <                      BrC <                       BrCH/        CH³
     C(CH³)²   --+Br²-->        C(CH³)²      -->                   |
H²C                       H²C                         H²C          C—CH³
     CH                         CH                         CH      |
     |                          |                          |       O
     CH²—CO²H                   CH²—CO²H                   |       |
                                                           CH²—CO
     (I).                       (II).                      (III).

     CH³                        CH³                        CH³
     |                          |                          |
     C                          C                          C
HC       CH               HC        CH               HC        CH
                  -->                          -->
HC       C—CH³            HC        C—CH³            HC        C—CH³
     CH    |                    CH  |                      CH
     |     O                    |   OH                     |
     CH²—CO                     CH²—CO²H                   CH²—CO²H
     (IV).                      (V).                       (VI).
```

2° Cette substitution correspond à la libération de BrH. Sous l'influence de cet acide minéral, ainsi que du ClH éventuellement utilisé dès le début,

comme nous le préconisons, *l'acide bromo-pinonique* (II) s'isomérise en *métho-éthyl-bromo-heptanone-olide* (III).

3° Cette lactone bromée, comme d'ailleurs le produit de bromuration de la lactone préparée d'avance, se trouve être très instable, et, lentement à froid, très rapidement à chaud, subit les transformations suivantes :

a. Élimination de BrH avec formation d'une double liaison, puis élimination de H^2O entre le groupe cétone et l'un des groupes CH^3 en fin de chaîne. Apparition d'une seconde double liaison et fermeture du cycle hexagonal (IV).

b. Hydrolyse de la lactone, immédiatement suivie de la déshydratation de l'alcool tertiaire correspondant (V). Apparition de la troisième double liaison benzénique pour aboutir à l'acide (VI).

Nous avons établi le bilan calorifique de la transformation en brûlant dans la bombe calorimétrique : l'acide *dl-cis*-pinonique $C^{10}H^{16}O^3$ (A); la *dl*-métho-éthyl-heptanone-olide $C^{10}H^{16}O^3$ (B) et l'acide diméthyl-2.4-phénylacétique $C^{10}H^{12}O^2$ (C).

	Chaleurs de combustion.		
	Volume constant.	Pression constante.	Chaleur de formation.
A (kg/cal)	1308,8	1310,3	178,9
B »	1302,9	1304,4	184,8
C »	1230,9	1232,1	120,5

Dans ces conditions, on calcule les chaleurs de réaction suivantes :

$$C^{10}H^{16}O^3_{\text{sol.(A)}} \rightarrow C^{10}H^{16}O^3_{\text{sol.(B)}} \quad \ldots\ldots \quad +5,9 \text{ kg/cal}$$

$$C^{10}H^{16}O^3_{\text{sol.(A)}} + Br^2_{\text{liq.}} \rightarrow C^{10}H^{12}O^2_{\text{sol.(C)}} + H^2O_{\text{liq.}} + 2BrH_{\text{diss.}} \quad \ldots \quad +68,6 \text{ kg/cal}$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité et structure des amines primaires aliphatiques.* Note de MM. **Gustave Vavon** et **Louis Bourgeois**, présentée par M. Robert Lespieau.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons étudié la réactivité des amines aromatiques en fonction de leur structure. Nous donnons ici quelques résultats d'une semblable étude faite sur des amines primaires de série grasse.

Les mesures ont porté sur quatre amines primaires de formule $C^7H^{15}NH^2$:

([1]) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1446.

l'amino-1-heptane (I), l'amino-4-heptane (II), le diméthyl-2.4-amino-3-pentane (III) et l'éthyl-3-amino-3-pentane (IV).

Le groupement NH^2 est uni à un radical primaire dans (I), secondaire dans (II) et (III), tertiaire dans (IV) et l'encombrement au voisinage de la fonction augmente de (I) à (IV) :

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-NH^2, \quad \text{(I)}$$

$$\begin{matrix} CH^3-CH^2-CH^2 \\ CH^3-CH^2-CH^2 \end{matrix}\!\!>CH-NH^2, \quad \text{(II)}$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{}{\overset{NH^2}{\overset{|}{C}H}}-CH<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}, \quad \text{(III)}$$

$$\begin{matrix} CH^3-CH^2 \\ CH^3-CH^2 \end{matrix}\!\!>\overset{NH^2}{\overset{|}{C}}-CH^2-CH^3. \quad \text{(IV)}$$

Ces amines ont été préparées par hydrogénation des oximes correspondantes pour les trois premières et par dégradation de la triéthylacétamide pour la dernière.

Les réactifs employés sont le bromure de benzyle, de triméthyl-2.4.6-benzyle qui donnent l'amine secondaire $R-NH-CH^2-C^6H^5$ ou son dérivé triméthylé; l'oxalate dibenzylique qui conduit à l'amide $R-NH-CO-CO^2CH^2-C^6H^5$; le pipéronal qui donne la base de Schiff

$$R-N=CH-C^6H^3<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>CH^2.$$

Mode opératoire. — La réaction est faite dans le toluène pour les bromures (concentration, N/20 en bromure, N/5 en amine) et pour l'oxalate (c., N/20 en amine et en oxalate), dans l'alcool absolu pour le pipéronal (c., N/20 pour les deux substances).

Dans le cas des bromures et de l'oxalate on suit la réaction en titrant l'amine qui n'a pas réagi : pour une molécule de bromure ou d'oxalate qui réagit, il disparaît en effet une molécule d'amine sous forme de produit neutre, bromhydrate ou amide. On met la prise d'essai dans de l'acide sulfurique N/10, en excès, on agite; l'amine passe dans l'eau sous forme de sulfate et l'on titre à la soude l'acide libre, en présence de bleu de bromophénol.

Cette technique n'est pas applicable au cas du pipéronal, car le virage n'est pas net en présence de la base de Schiff. On peut néanmoins suivre la réaction en titrant le pipéronal non combiné : on met la prise d'essai dans un excès d'acide sulfurique, on extrait au chloroforme que l'on décante et chauffe avec un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution

aqueuse jusqu'à évaporation du chloroforme. On titre alors au bleu de bromophénol l'acide chlorhydrique mis en liberté par la formation d'oxime.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant (temps en minutes de la demi-réaction).

Amine.	Bromure de benzyle (T = 69°).	Bromure de triméthylbenzyle (T = 69°).	Oxalate dibenzylique (T = 69°).	Pipéronal (T = 39°).
(I)	108	20	13	30
(II)	360	54	290	90
(III)	1020	240	1740	285
(IV)	2400	480	trop lent pour être mesuré	960 (T = 69°)

La vitesse décroît donc, pour les quatre réactions, de (I) *à* (IV), *c'est-à-dire à mesure que le radical carboné se ramifie et encombre plus le voisinage de la fonction amine.* Toutefois, si l'influence de la structure est de même sens pour les quatre réactions, elle ne s'y fait pas sentir au même degré : ainsi, entre les amines (III) et (IV), la vitesse varie beaucoup moins avec les bromures qu'avec le pipéronal et surtout qu'avec l'oxalate dibenzylique.

LITHOLOGIE. — *Sur le constituant essentiel de l'« argile à silex » de Normandie.* Note de M. **B. Brajnikov.**

L'étude micrographique des argiles à silex de Normandie, provenant de diverses localités, ayant montré que la masse de ces argiles est constituée par une phyllite présente dans toutes les préparations, mais possédant les caractères légèrement variables, j'ai cherché à déterminer la nature de ce minéral. Pour ce travail j'ai utilisé une argile à silex qui remplit les poches intérieures de la craie blanche sénonienne (craie à *Micraster cortestudinarium*, c^{7b} de la carte géologique au 1/80000e, feuille d'Évreux) dans une carrière située à la Chapelle Saint-Ouen, à 7^{km} à l'est de Vernon (Eure). La phyllite de cette argile m'a en effet paru la plus pure, et ses propriétés optiques sont nettement exprimées.

Pour séparer la phyllite des minéraux et des colloïdes qui l'accompagnent, l'argile brute a été traitée par l'eau distillée à l'ébullition douce pendant trois quarts d'heure environ, afin de faciliter le délitage. Le pro-

duit a été ensuite lavé plusieurs fois par décantation, séché et tamisé, puis les minéraux de plus de $0^{mm},25$ ont été triés sous la loupe, au moyen d'une aiguille montée. La phyllite isolée se présente en lamelles dont les dimensions atteignent 7^{mm} de diamètre et $0^{mm},5$ d'épaisseur; elles sont légèrement ondulées, translucides, de couleur brun-chocolat et présentent un éclat nacré.

L'analyse chimique de ce minéral lui assigne la composition centésimale suivante :

SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	Mn^2O^3.	FeO.	CaO.	MgO.	K^2O.	Na^2O.	Perte au feu.	Total.
42,7	22,7	10,8	traces	–	3,5	1,1	0,9	traces	18,7	100,4

La perte au feu comprend l'eau, les matières organiques, et probablement l'anhydride carbonique des carbonates. Ces chiffres donnnent seulement l'ordre de grandeur des proportions relatives des éléments, car la purification de cette phyllite ne pourrait être poussée très loin : on doit en effet éviter l'emploi de tout réactif chimique, le minéral étant assez facilement décomposable.

D'autre part l'examen optique montre que ce minéral est uniaxe, avec son axe optique perpendiculaire aux plans des lamelles (clivage 001). Les indices de réfraction sont $n_\omega = 1,578 \pm 0,002$ et $n_\varepsilon = 1,538 \pm 0,002$: il est donc négatif et sa biréfringence est assez élevée (0,040).

En plaque mince, il a une couleur intense, intermédiaire entre le jaune et le brun; certaines lamelles sont légèrement polychroïques; enfin il est souvent fibreux, montrant une ébauche de croix noire. Sa densité est de 2,498 et sa dureté très faible.

Ces caractères chimiques et physiques permettent de ranger cette phyllite dans la série isomorphe nontronite-beidellite de Larsen [1] : la formule déduite de l'analyse pouvant s'écrire $(Al, Fe)^2O^3.3(\pm)SiO^2.nH^2O$. On peut préciser la place qu'elle occupe dans cette série en la désignant comme *beidellite à déficit de silice*.

L'exécution du spectre de rayons X de phyllite isolée montre que celui-ci se confond pratiquement avec celui des nontronites [2].

Toutefois, dans l'état actuel de nos connaissances, ces attributions ne

---

(1) E. S. Larsen and G. Steiger, *Am. Journ. of Sc.*, 15, n° 85, 1928, p. 1.

(2) B. Brajnikov et P. Urbain, *C. R. S. Soc. Géol. Fr.*, 14, 1934, p. 203. Les nontronites nous ayant servi de terme de comparaison nous avaient été aimablement offertes par M. J. Orcel.

peuvent être faites sans réserves. La beidellite n'a pas été étudiée par la méthode de rayons X, mais, par contre, la leverrierite (qui se confond avec la beidellite, tout au moins dans certain cas) l'a été par Corbett (1) et Ross et Kerr (2). Corbette apparente la leverrierite à la muscovite et à la pyrophyllite, le spectre obtenu par Ross et Kerr est identique à celui du groupe kaolinite-anauxite. Ceci laisse supposer que la beidellite (ou la leverrierite), définie par sa composition et ses caractères, constitue un centre de rayonnement pour les séries beidellite-nontronite, beidellite-kaolinite et peut-être beidellite-micas hydratés.

Il paraît donc légitime de considérer le minéral essentiel des argiles à silex normandes comme un membre de la série beidellite-nontronite, mais présentant des affinités avec la beidellite, par suite de la prépondérance de l'alumine sur oxyde ferrique.

PÉDOLOGIE. — *Les sols bruns et rouges à croûte carbonatée en Tunisie.* Note (3) de M. V. **Agafonoff.**

La région des sols à croûte (bruns et rouges) est limitée au Sud par les bords nord de la Dorsale Tunisienne et au Nord par les lignes frontières capricieuses des sols alluvionnaires et des rendzinas. La puissance de ces sols bruns et rouges (horizons A + B) varie de 10 à 50^{cm}; elle est en relation avec la profondeur à laquelle se trouve la croûte. Cette croûte est séparée nettement du sol; l'épaisseur de cette croûte est en général de 10 à 50^{cm}, en moyenne 30^{cm}; elle est d'un blanc-sale gris-brunâtre, jaune ou faiblement rouge; dans sa partie moyenne et supérieure elle est presque toujours compacte, souvent homogène même par sa coloration, parfois on observe une fine stratification déterminée par les changements de la coloration (toujours faible), due aux hydrates différentes de l'oxyde de fer et très rarement aussi à la présence des humates. Vers le bas, la croûte devient moins compacte et homogène et passe insensiblement à la couche croûtoïde sous-jacente, composée de grains relativement grands cimentés. Cette couche passe à son tour au calcaire, plus ou moins compacte et homogène, rarement sableux.

---

(1) *Am. Journ. of Sc.*, 10, n° 57, 1925, p. 247.
(2) *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 165, 1931, p. 151.
(3) Séance du 4 mai 1936.

A notre avis (ayant des prédécesseurs) la croûte de Tunisie se serait formée à une des époques du Quaternaire, où l'insolation était assez forte pour créer dans la roche mère un courant ascendant de solutions et de suspensions constituées en grande partie de carbonate de chaux.

La croûte ne prend aucune part à la vie actuelle du sol; les racines des plantes vivant dans ces sols ne percent pas la croûte, mais suivent sa surface, en la rongeant aux points de contact.

Ces sols à croûte sont formés des éléments apportés par le vent et par l'eau descendant des hauteurs, qui se trouvaient dans le passé, et souvent se trouvent même à présent au voisinage. Si le vent apporte presque exclusivement la poussière quartzeuse et calcaire, le ruissellement, aux différents points de notre région, ne donne pas les mêmes substances ni quantitativement ni qualitativement. Voilà une des causes des différences des sols appartenant à ce type; l'autre cause : l'insolation n'est et n'était pas la même dans les différents points de notre région. Il y a encore un facteur qui pouvait intervenir; c'est la formation de ces sols dans les petites « synclinales » *sans* croûtes; dans ces endroits les sols se forment non seulement par les processus décrits plus haut, mais aussi par le processus pédologique « normal » — par la décomposition de la roche mère.

Tous ces sols, un certain temps après leur formation, pouvaient se *souder*. Les combinaisons diverses de tous ces processus créaient des sols du même type, mais assez différents au point de vue physico-chimique. Malgré ces différences, on peut caractériser tous ces sols à croûte comme des sols peu puissants, constitués de terre fine en quantité médiocre et d'agrégats et de mottes de différentes grandeurs, composés de matériaux assez hétérogènes, surtout au point de vue de la forme et de la dimension des grains composant ces formations. L'analyse microscopique nous montre que ces mottes sont faiblement cimentées par du carbonate de chaux très fin qui ne réagit pas sur la lumière polarisée, quand il est imbibé par l'hydrate de fer plus ou moins foncé; dans ce fond sont disséminés les grains de quartz de deux types : la poussière quartzeuse, les petits débris de quartz, apportés par le vent, et les cristaux beaucoup plus gros, mais toujours roulés et parfois même arrondis et craquelés apportés par le ruissellement, ainsi que les concrétions bien roulées, les morceaux de la croûte ou de la roche mère des endroits situés plus haut et travaillés par les eaux de ruissellement.

La microstructure des croûtes se distingue de celle des sols en premier lieu par leur pâte; le ciment est plus homogène que dans le sol et joue le

rôle dominant parce que la quantité de grains de quartz est minime généralement on ne rencontre dans la microphotographie de la croûte que les débris du quartz poussiéreux éolien, les gros *cristaux* du quartz se rencontrent très rarement. Les plaques minces de la croûte nous montrent aussi les traînées de matière carbonatée fine avec de rares petits morceaux de quartz anguleux.

Aussi, pour notre *complexe-sol-croûte-roche mère calcaire*, la règle générale est la suivante : la plus grande quantité de quartz se trouve dans le sol, la plus petite dans la croûte, la *roche mère* au milieu ; pour le carbonate de chaux, les relations sont inverses, mais la roche mère donne, et cette fois, des chiffres moyens.

Nous avons fait beaucoup de dosages de CO^2 et des résidus insolubles dans l'acide chlorhydrique des sols bruns et rouges, de leurs croûtes et des roches mères ; les résultats sont concordants (à de très rares exceptions près) avec l'analyse microscopique.

Les processus de genèse, les paramètres chimiques des couches différentes du *complexe-sol-croûte-roche mère* ont le même caractère dans les sols *bruns* et les sols *rouges* à croûte, mais ces sous-types diffèrent plus ou moins les uns des autres par leur *complexe absorbant* et par leur capacité d'absorption.

Le calcul des coefficients moyens du paramètre 1er (SiO^2/Al^2O^3) pour les sols bruns nous donne 3,8 et pour les sols rouges 3,0 ; la capacité d'absorption moyenne, en milli-équivalents de Ni pour les sols bruns est 9,7 et pour les sols rouges, 7,6. Mais quelle est la cause de la différence de couleur entre ces deux sous-types de sols à croûtes ?

La seule réponse qu'on puisse donner est, à notre avis, que ces différences de couleur, rouge et brune, dépendent des différences de couleur des apports qui ont formé ces sols. La plus grande uniformité des sols rouges, dépend aussi de la plus grande uniformité des roches mères des apports.

La répartition géographique de ces sols donne un grand appui à cette déduction, parce que les régions des sols rouges sont disposées presque toujours parallèlement aux dépôts, plus ou moins élevés, du trias, tandis que les sols bruns touchent les *témoins* des différentes époques géologiques.

GÉOLOGIE. — *Le Flysch nummulitique sur la transversale de Malaga (Andalousie)*. Note de M. **A. Robaux**.

J'ai montré (¹) que le Flysch sénonien recouvre directement le Paléozoïque du Bétique de Malaga. La coupe se complète par d'autres niveaux et la série du Flysch se poursuit vers le Nord à travers les zones bétique, pénibétique et subbétique où il est intéressant de l'étudier.

Zone bétique. — Sur les grès grossiers supérieurs où sur les grès fins à Rosalina décrits dans ma dernière Note repose transgressivement l'Oligocène, représenté au Peñones près Colmenar par les niveaux suivants :

a. Calcaires bréchoïdes à Nummulites toutes petites, *Nephrolepidina Tournoueri*, Lépidocyclines diverses, *Eulepidina Raulini* Lem. et Douv., Amphistégines;

b. Grès fins rappelant les grès fins du Crétacé supérieur qui ont été signalés au Cerro Rengles (*loc. cit.*), mais ici avec Lépidocyclines nombreuses et très petites.

L'Éocène moyen et supérieur si bien développé dans la province de Cadiz et jusque dans la vallée du Guadalhorce n'existe pas dans ces coupes. Mais la lacune n'est pas générale dans cette zône, M. M. Blumenthal (²) ayant signalé en effet des calcaires à Alvéolines et à *Numm. atacicus* près de Casabermeja à 12^{km} à l'ouest des coupes précédentes.

Zône pénibétique. — Ni l'Éocène, ni l'Oligocène ne paraissent conservés sur le Sénonien de la Sierra Prieta, même au creux des synclinaux. Mais la plaine du Flysch, au nord de la chaîne calcaire du Realengro, comporte, sur des marnes bariolées néocrétacées, des grès quartziteux analogues à ceux de Colmenar. L'Éocène est bien développé au Cerro de Buitreras comme l'indique M. Blumenthal (³).

L'Oligocène à Lépidocyclines et à Nummulites existe au nord de Villanueva del Rosario avec le faciès gréseux ou bréchoïde de la zone de Colmenar. Ainsi les faciès de la zone bétique peuvent se retrouver jusqu'au nord du Pénibétique.

Zone subbétique. — A l'extérieur de la zone précédente, le Flysch est très recouvert par les formations miocènes, mais il apparaît encore dans

(¹) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1291.

(²) *Eclogae geologicae Helvetiae*, 23, n° 1, 1930, p. 43 à 293.

(³) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5ᵉ série, 1, 1931, p. 25-94.

quelques coupes, en particulier près du Peñon de los Enamorados. On y voit les niveaux suivants :

a. A la base, entre le rocher et le miocène transgressif, une importante passée gréseuse contenant *Rosalina Linnei* d'Orb., des prismes d'Inocérames et des fragments d'Orbitoïdés.

b. Au sommet et latéralement, des calcaires assez tendres, bréchoïdes, sont bourrés de *Nephrolepidina Tournoueri Nephr. marginata* Mich., *Eulepidina Raulini*, *Heterostegina Numm. incrassatus* de la Harpe, toutes petites Nummulites *Numm. Bouillei*, etc.

c. Vers l'Est, au Cortijo d'El Palanco, les brèches signalées par M. Blumenthal deviennent plus fines et semblent faire suite aux précédentes formations, mais elles sont encore oligocènes.

Plus au Nord-Ouest les falaises de Jauja qui dominent le Rio Genil ne comportent pas d'Oligocène, mais le faciès est ici totalement différent du précédent : la série visible débute par des grès tendres et se poursuit par des calcaires crayeux et des marnes blanches contenant de petites Nummulites, des Lépidocyclines et de nombreux Rotalidés.

Les niveaux de base montrent des fragments de Rosalines remaniées témoignant de la présence du Crétacé supérieur non loin de là.

Enfin, vers le Nord-Est, aux abords d'Iznajar, les collines du Campo Agro donnent la coupe suivante :

A la base, grès calcaires finement bréchoïdes avec *Rosalina* sp., *Orbitoïdés crétacés*, *Gümbelina* et prismes d'Inocérames. A ce sommet, une puissance série de grès tendres et de calcaires montre une faune oligocène particulièrement riche. En dehors des espèces communes existent : *Nephrolepidina partita*, *Nephr. præmarginata*, *Eulepidina dilatata*, *Eul. formosoïdes*, Nummulites variées, etc.

Conclusions. — Sur la transversale de Malaga, jusqu'à la Vallée du Rio Genil, se développe un Flysch offrant, sous des aspects variés, les deux niveaux suivants : à la base un Crétacé supérieur d'aspect littoral et grossier au Sud (zône bétique) plus profond localement à la Sierra Prieta et à la Boca del Asno (zône pénibétique) rarement visible sous le Miocène du Subbétique au Nord; au sommet une puissante série oligocène jouant un rôle prépondérant : le Nummulitique est varié du Sud au Nord et s'oppose complètement, dans son faciès bréchoïde ou par sa faune, à l'ensemble précédent.

Le Lutétien n'est conservé que localement et cette rareté donne aux coupes décrites un cachet spécial.

Nous retrouvons donc jusque sur la transversale de Malaga les termes définis dans la Province de Cadix. Le Sénonien particulièrement constant devient plus pélagique vers l'extérieur de la chaîne. Le Lutétien transgressif est ici raviné par l'Oligocène, mais je n'ai encore pu définir la loi de discordance entre les deux termes du Nummulitique.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Relations entre la conductibilité électrique de l'air et quelques facteurs météorologiques à l'Observatoire de Ksara (Liban).* Note [1] de M. **Jean Chevrier**, présentée par M. Charles Maurain.

Les mesures de la conductibilité furent faites d'août à décembre 1934 selon la méthode de Gerdien. A défaut d'enregistrement continu, je m'attachai à la rapidité des opérations (une vingtaine de secondes pour chaque charge) sans trop sacrifier de leur précision (l'erreur ne dépasse pas normalement 10^{-7} u. e. s.). Les mesures furent exécutées entre 8 et 19^h, 10 observations à chaque heure ronde (5 pour chaque charge).

A l'aide des relevés des appareils enregistreurs de l'Observatoire, j'établis les tableaux suivants où figurent 850 mesures de chaque signe.

I. — *Pression atmosphérique.*

Pression (mm Hg).	$l+.10^4$.	$l-.10^4$.	$L.10^4$.	Pression (mm Hg).	$l+.10^4$.	$l-.10^4$.	$L.10^4$.
678,5....	351	353	704	682,9....	392	350	742
679,6....	359	346	705	683,3....	422	388	810
680,2....	342	346	688	683,6....	389	402	791
680,7....	358	362	720	684,3....	389	368	757
680,9....	426	377	803	684,8....	357	385	742
681,2....	422	381	803	685,6....	340	355	695
681,5....	368	359	727	686,6....	360	355	715
682,0....	364	344	708	688,0....	366	338	704
682,4....	400	377	777				

L'ensemble est irrégulier avec une tendance à une diminution de la conductibilité quand la pression augmente.

---

(1) Séance du 4 mai 1936.

II. — *Température.*

Température (° C.).	$l+.10^4$.	$l-.10^4$.	$L.10^4$.	Température (° C.).	$l+.10^4$.	$l-.10^4$.	$L.10^4$.
7,8.....	375	351	726	24,6.....	373	348	721
13,9.....	396	367	763	25,3.....	375	391	766
16,5.....	372	371	743	26,2.....	390	377	767
18,8.....	339	370	709	27,0.....	354	365	716
20,5.....	336	352	688	27,9.....	387	381	768
21,7.....	361	348	709	29,1.....	399	384	783
22,4.....	375	373	748	31,2.....	400	381	781
23,0.....	356	347	703	32,8.....	410	387	797
23,7.....	406	357	763				

L'augmentation de la conductibilité avec la température se manifeste ici plus clairement.

III. — *Humidité relative.*

Humidité (%).	$l+.10^4$.	$l-.10^4$.	$L.10^4$.	Humidité (%).	$l+.10^4$.	$l-.10^4$.	$L.10^4$.
23,3.....	405	385	790	43,0.....	358	347	705
26,8.....	397	389	786	44,8.....	367	355	722
29,5.....	408	392	800	47,5.....	361	357	718
31,6.....	383	388	771	51,2.....	389	366	755
33,6.....	383	362	745	55,2.....	362	372	734
35,0.....	395	370	765	59,4.....	337	343	680
36,0.....	378	357	735	68,9.....	377	365	742
38,1.....	351	338	689	84,0.....	393	340	733
40,8.....	373	360	733				

La conductibilité de l'air diminue quand l'humidité relative augmente.

IV. — *Vitesse du vent.*

Vitesse (m/s).	$l+.10^4$.	$l-.10^4$.	$L.10^4$.	Vitesse (m/s).	$l+.10^4$.	$l-.10^4$.	$L.10^4$.
0,0......	353	338	691	6,0.....	380	352	732
0,5......	340	342	682	6,5.....	400	350	750
1,0......	374	372	746	7,0.....	378	359	737
1,5......	369	413	782	7,5.....	415	382	797
2,0......	397	396	793	8,0.....	388	366	754
2,5......	475	343	818	9,0.....	362	366	728
3,0......	374	368	742	9,5.....	356	356	712
3,5......	293	335	628	10,0.....	398	366	764
4,0......	382	399	781	11,0.....	365	356	721
5,0......	367	358	725	12,0.....	353	348	701
5,5......	389	359	748				

En dehors de l'absence de vent, il semble que la conductibilité diminue quand la vitesse du vent augmente.

V. — *Direction du vent.*

Direction.	$l+.10^4$.	$l-.10^4$.	$L.10^4$.	Direction.	$l+.10^4$.	$l-.10^4$.	$L.10^4$.
N........	[1]	[1]	[1]	SSE.....	340	405	745
NNW....	332	335	667	SE.......	420	412	832
NW.....	395	352	747	ESE.....	405	388	743
WNW...	383	358	741	E........	344	334	678
W.......	360	366	726	ENE.....	328	352	680
WSW....	382	382	764	NE......	355	319	674
SW......	385	397	782	NNE.....	375	449	824
SSW.....	376	362	738	Calme...	403	336	739
S........	384	366	750				

Les vents dominants sont ceux de NW à SW : ceux de S à E, souvent orageux ou poussiéreux, paraissent entraîner une augmentation de la conductibilité, tandis que ceux d'E à NE, venant de la montagne, amènent une baisse.

On notera que, dans la plupart des cas, la conductibilité négative présente des oscillations moins amples que la conductibilité positive. Enfin il résulte des relations esquissées ici qu'une étude plus approfondie exige, comme pour les facteurs météorologiques, un enregistrement continu de la charge électrique de l'air.

GÉOCHIMIE. — *Sur la teneur en néon des gaz naturels.* Note [2] de M. **Nicolas P. Péntcheff**, présentée par M. Marcel Delépine.

La recherche quantitative du néon dans les gaz naturels est très peu avancée. En dehors de l'air atmosphérique, il n'existe que deux cas d'analyse à ce point de vue : les gaz spontanés de la source Kings Well (Bath, Angleterre) [3] et les gaz spontanés de la source de Tchouloudja (Hissar, Bulgarie) [4]. D'autre part la connaissance de la teneur en néon des gaz naturels est très importante pour les déductions de la théorie de

(1) Pas d'observations.

(2) Séance du 4 mai 1936.

(3) *Gmelins Hdb. der anorg. Chemie*, 8 Aufl., 1926, nº 1, *Edelgase*, p. 24.

(4) N. P. Péntcheff, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 322.

MM. Moureu et Lepape [1], par rapport à laquelle les résultats des analyses de ces deux gaz de sources ne sont pas d'accord. En effet, d'après les recherches de Ramsay, la teneur en néon des gaz de la source de Bath est beaucoup plus grande que la même teneur de l'air atmosphérique, et pour expliquer ce résultat (ainsi que les résultats d'expériences spéciales) MM. Cameron et Ramsay avaient admis que le néon se produit dans la nature d'une façon plus ou moins analogue à celle de l'hélium [2]. Au contraire nos recherches ont montré que les valeurs des rapports quantitatifs entre le néon et les autres gaz inertes (sauf l'hélium) dans les gaz spontanés de la source de Tchouloudja sont bien celles qu'exige la loi de constance de MM. Moureu et Lepape.

Le premier de ces deux résultats (Ramsay) fut mis en doute par MM. Moureu et Lepape [3] à la suite de leurs propres expériences sur les gaz de Bath, et on a toutes les raisons d'adopter les conclusions théoriques qui résultent de nos recherches. Pourtant il serait utile d'avoir à cet égard des confirmations plus nombreuses, c'est pourquoi nous avons déterminé la quantité de néon présente dans les gaz spontanés d'une autre source bulgare, celle de Kovanlik. Nous avons procédé de la façon suivante :

Au moyen d'une technique expérimentale [4] très délicate et rigoureusement contrôlée, nous avons obtenu, d'une manière aussi précise que possible, les données suivantes sur ce gaz naturel [5] :

1° La densité (en grammes par litre) du mélange global des gaz rares (D);

---

(1) Ch. Moureu, *Journ. de Chimie phys.*, **11**, 1913, p. 134-152.

Pour expliquer la richesse exceptionnelle en hélium de quelques gaz naturels provenant de formations lagunaires anciennes, M. Lepape a formulé une ingénieuse hypothèse, d'après laquelle la plus grande partie de l'hélium de ces gaz serait produite par la désintégration de l'élément numéro atomique 87 (ékacésium) qui, à cause de sa courte période, aurait aujourd'hui disparu (*Rapports du XIVe Congrès international d'Hydrologie, de Climatologie et de Géologie médicales*, Toulouse, 1933, p. 372; *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 1643; **200**, 1935, p. 163 et 336).

(2) Ramsay et Rudorf, *Die Edelgase* (*Hdb. der allgem. Chemie*, Bd II, Leipzig, 1914, p. 186).

(3) A. Lepape, *Rapports du XIVe Congrès, etc.*, ci-dessus, p. 370.

(4) N. P. Péntcheff, *Comptes rendus*, **185**, 1927, p. 511; **186**, 1928, p. 249; **192**, 1931, p. 691.

(5) L'analyse qualitative a montré la présence des cinq gaz rares.

2° La quantité (en volume) de la fraction des gaz rares légers (Q)[1] isolée d'une quantité connue de mélange global des gaz rares;

3° Les quantités (en volumes) d'argon (a), de krypton (b) et de xénon (c) dans le même mélange.

Connaissant aussi les densités séparées (D_{He}, D_{Ne}, D_{Ar}, D_{Kr} et D_{Xe}) de tous les gaz rares, nous avons calculé la quantité (x), en volume, de néon dans le mélange global des gaz rares, d'après l'équation suivante :

$$x = \frac{D(Q + a + b + c) - D_{He}.Q - D_{Ar}.a - D_{Kr}.b - D_{Xe}.c}{D_{Ne} - D_{He}}$$

De la valeur trouvée, nous avons déduit la teneur du gaz naturel primitif en néon. Les gaz spontanés de la source de Kovanlik, située dans le mont Kara-Baïr, près du Rhodope occidental (Bulgarie), contiennent 0,003 pour 100 (en volume) de néon.

Ce résultat, malgré la grande précision des valeurs que nous avons déterminées par voie expérimentale, n'est pas précis, car la proportion du néon dans le gaz étudié est très faible par rapport à celles de l'argon et de l'hélium. Néanmoins il donne l'ordre de grandeur de la teneur en néon et nous permet d'affirmer que celle-ci vérifie l'hypothèse de MM. Moureu et Lepape relativement à cet élément. Les valeurs des rapports suivants, quoique approximatives, montrent que le néon est soumis à la même loi de constance que l'argon, le krypton et le xénon :

$$\frac{\frac{Ne}{Ar}(\text{source})}{\frac{Ne}{Ar}(\text{air})} = 1,1, \qquad \frac{\frac{Ne}{Kr}(\text{source})}{\frac{Ne}{Kr}(\text{air})} = 0,8, \qquad \frac{\frac{Ne}{Xe}(\text{source})}{\frac{Ne}{Xe}(\text{air})} = 0,8.$$

Ces données sont en accord avec les résultats que nous avons obtenus pour les gaz spontanés de la source de Tchouloudja (Hissar), dont les rapports respectifs ci-dessus avaient les valeurs suivantes :

0,77, 0,73, 0,7.

Remarque. — Dans le calcul des rapports, nous avons adopté, pour la teneur de l'air atmosphérique en néon, le nombre de G. Claude (0,0015 pour 100, en volume).

---

(1) Mélange hélium-néon. Voir à ce sujet : N. P. Péntcheff, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 323; *Annuaire de l'Université de Sofia, Faculté physico-mathématique*, **30**, 1933-1934, **2**, p. 47.

PALÉONTOLOGIE. — *Une forme ancestrale des Amphibiens Anoures dans le Trias inférieur de Madagascar.* Note de M. **Jean Piveteau**, présentée par M. Henri Douvillé.

Les Amphibiens Anoures (Grenouilles, Crapauds etc.) constituent dans l'ensemble des Vertébrés terrestres un groupe très aberrant. Leur histoire paléontologique ne nous apportait jusqu'ici aucune indication sur la genèse de leurs curieuses spécialisations squelettiques. Le plus ancien Anoure connu, *Montsechobatrachus*, du Jurassique supérieur d'Espagne, présente en effet toutes les particularités des types vivants. Avec lui, l'évolution structurale du groupe est entièrement achevée.

Tout récemment M. Massinot a découvert dans le Trias inférieur du nord de Madagascar (province d'Ambilobé) un curieux fossile, auquel nous avons donné le nom de *Protobatrachus* nov. sp., et dont la figuration ainsi qu'une courte description vont paraître dans un autre Recueil.

Nous allons essayer de montrer que ce fossile, qui doit prendre place parmi les plus importants que la Paléontologie nous ait révélés, présente toutes les caractéristiques que l'on peut théoriquement s'attendre à trouver dans une forme ancestrale des Anoures.

Le crâne est déjà essentiellement du type anoure. Très aplati, avec de larges fenêtres palatines, un ptérygoïde à trois branches et un parasphénoïde en T renversé, il n'offre aucune différence importante avec celui des espèces vivantes. En outre, il ne fait aucun doute que le nerf hypoglosse sortait en arrière du crâne; le nombre des segments post-otiques est ainsi le même chez *Protobatrachus* que chez les Anoures actuels.

On observe dans *Protobatrachus* le début de réduction de la partie présacrée de la colonne vertébrale; cette réduction sera poussée à l'extrême dans les Anoures vivants. Les côtes sont très réduites.

La colonne vertébrale des Anoures actuels se termine par une longue tige osseuse, le coccyx ou urostyle. Cette même région est formée chez *Protobatrachus* de vertèbres distinctes. Nous voyons ainsi, comme nous le suggéraient l'Anatomie comparée et l'Embryologie, que les Anoures, au début de leur histoire, n'avaient pas d'urostyle, et que l'ilion s'attachait à la colonne vertébrale beaucoup plus en arrière que dans les formes vivantes. La transformation des vertèbres en urostyle est en corrélation avec le déplacement vers l'avant de l'attache de l'ilion.

Aucun Amphibien Anoure vivant ne présente naturellement de queue. Dans le genre actuel *Ascaphus*, on a parfois considéré comme queue un appendice qui n'est qu'un simple organe copulateur. Mais cette même forme, fait unique chez les Anoures, présente deux muscles caudaux (*m. pyriformis* et *m. caudalipuboischiotibialis*), peut-être homologues des deux muscles caudaux des Amphibiens à queue ou Urodèles. L'anatomie comparée nous montre ainsi que les formes ancestrales des Anoures ont dû avoir une queue, et que celle-ci n'a sans doute disparu qu'à une phase relativement récente de leur histoire. Or *Protobatrachus* présente une véritable queue, formée par au moins quatre vertèbres.

La ceinture pelvienne, par l'allongement des ilions et la forme des ischions, entre dans le type anoure.

Les membres antérieurs et postérieurs, de longueur si différente chez les Anoures actuels, sont sensiblement égaux chez *Protobatrachus*, les antérieurs étant néanmoins les plus courts. Le radius et le cubitus, le tibia et le péroné restent distincts, au lieu de se souder comme dans les types actuels. De plus, le tibia et le péroné sont beaucoup moins longs que le fémur. Ainsi, la structure de l'ilion comme celle du membre postérieur montrent qu'il n'existe pas, dans *Protobatrachus*, les particularités squelettiques que l'on s'accorde à considérer comme traduisant une adaptation au saut. Il semble cependant que l'allongement des os tarsiens soit amorcé.

Le contour du corps *Protobatrachus*, parfaitement marqué, est tout à fait semblable à celui des Anoures actuels.

Nous avons ainsi, avec ce fossile du Trias malgache, des indications précises sur une phase très ancienne et décisive de l'histoire des Amphibiens Anoures. *Protobatrachus* nous montre que l'évolution crânienne de ce groupe a été achevée dès le début de l'ère secondaire; que les particularités des membres, des ceintures et des vertèbres n'ont été acquises qu'ultérieurement. Plus encore, il nous permet de comprendre (comme nous essayerons de l'établir dans l'étude détaillée de cette forme) le mécanisme de ces transformations.

Il nous paraît enfin affirmer les affinités entre Anoures et Stégocéphales Phyllospondyles. Par contre, rien ne rapproche spécialement *Protobatrachus* des Urodèles. Nous retrouvons ainsi par la paléontologie une confirmation des vues de Wintrebert sur l'origine différente des Anoures et des Urodèles, ou tout au moins sur leur séparation très ancienne.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Numération chromosomique et évolution nucléaire chez le* Koelreuteria paniculata. Note de MM. **André Eichhorn** et **Robert Franquet**, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

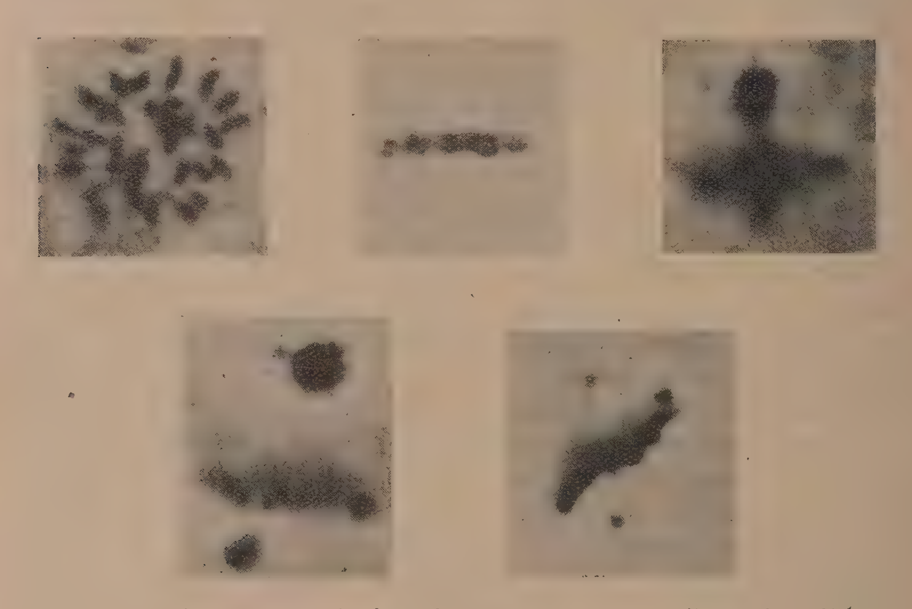
A notre connaissance aucune numération chromosomique n'a encore été faite chez les Sapindées. Ceci s'explique, en partie, par le fait que les représentants de cette famille sont peu nombreux en Europe. Aussi nous proposant de combler cette lacune, dans la mesure du possible, nous sommes-nous adressés, en premier lieu, au *Koelreuteria paniculata*, arbre ornemental de Chine, souvent planté dans nos parcs. Cette espèce possède, dans les cellules somatiques, *trente* chromosomes de petite taille. Le dénombrement n'est pas très aisé, car les cellules de l'extrémité radiculaire ne sont pas larges, de telle sorte que la plaque équatoriale ne peut s'étaler et que les chromosomes, pressés les uns contre les autres, sont souvent insuffisamment distincts. De plus le nucléole persiste au delà de la prophase, comme nous allons le voir, et sa présence, à la métaphase où il se fragmente, gêne considérablement la numération des chromosomes qui se confondent en partie avec lui ou dont certains sont masqués par un des fragments issus de sa division.

Le noyau au repos ne présente pas de réseau chromatique; la chromatine est localisée dans les granulations placées à la périphérie, contre la membrane, et auxquelles nous avons donné le nom de prochromosomes, en raison de leur rôle. Au centre, un seul gros nucléole occupe la majeure partie de la cavité nucléaire et baigne dans l'enchylème nucléaire qui, sous l'action des liquides fixateurs, se coagule et prend, après coloration par l'hématoxyline, une teinte légèrement grisâtre.

Le devenir du nucléole nous retiendra surtout, car nous avons rencontré, avec une particulière constance, des images de division prouvant qu'il ne s'agit pas là, ainsi que nous avions été autrefois tentés de le penser, de phénomènes provoqués par la fixation. Le nucléole présente, insérés sur lui, ou à proximité, deux ou trois petits corps annexes de nature nucléolaire et formés, selon toute vraisemblance, par bourgeonnement. Ces corps annexes ne nous paraissent pas avoir, dans ce cas particulier, d'importance spéciale, comme nous le verrons par la suite. Au cours de la métaphase, les chromosomes définitivement constitués sont groupés tout autour du nucléole et l'on peut constater que ni le nucléole ni les corps annexes n'ont subi de changement apparent.

A un moment donné, ce nucléole volumineux se fragmente, mais il est

assez difficile de dire en combien de parties il se divise. En effet, s'il est aisé de constater que souvent deux fragments se détachent de la plaque équatoriale pour gagner les pôles opposés de la cellule (phénomène au surplus très constant), on s'aperçoit que d'autres portions du nucléole demeurent mélangées aux chromosomes installés à l'équateur de la cellule. Ces masses nucléolaires émigrent ensuite avec les chromosomes fils et seront reprises dans le noyau fils lors de sa reconstitution. Leur volume est restreint



Divers aspects de la métaphase chez le *Koelreuteria paniculata*, avec division du nucléole.

et légèrement moindre que celui des fragments rejetés vers les pôles et sur lesquels on peut retrouver, bien distinct, un des corps annexes; néanmoins, on peut aisément déceler leur présence aux extrémités de la figure anaphasique en décolorant suffisamment la préparation.

Quelles conclusions peut-on tirer de ces faits? On peut admettre tout d'abord que les images de division, par étranglement, du nucléole, signalées autrefois déjà par l'un de nous, correspondent bien à la réalité. Ensuite que le nucléole d'une cellule mère fournit, dans certains cas, la masse fondamentale du nucléole des cellules filles. Enfin, qu'une partie du nucléole se dissout au moment de la caryocinèse, car indépendamment des parties qui gagnent les pôles dès le début de la métaphase, et qui ne

sont pas reprises dans le noyau fils, il est évident qu'une portion de l'énorme nucléole disparaît au moment de la plaque équatoriale, car les fragments qui persistent alors sont loin de représenter la masse considérable que constitue le nucléole initial.

Quant aux chromosomes, ils se forment à partir des prochromosomes qui s'accroissent peu à peu et cela sans doute en élaborant, à partir de l'enchylème nucléaire, le matériel nécessaire. On ne peut supposer, en effet, que ce soit aux dépens de la substance nucléolaire, car durant la prophase, et jusqu'à ce que les chromosomes aient atteint leur taille définitive, le nucléole demeure inchangé.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le polyphylétisme chez les Abiétées.* Note de M[lle] **Fernande Flous**, présentée par M. Louis Blaringhem.

L'étude détaillée des espèces dans les genres *Abies*, *Keteleeria*, *Picea*, *Pseudotsuga*, *Tsuga* montre qu'on peut envisager dans chaque genre la séparation de phylums indépendants. Cette indépendance est souvent particulièrement marquée dans une même région. Par exemple les espèces japonaises du genre *Abies* présentent des différences anatomiques et morphologiques caractérisant divers phylums.

L'étude de la classification naturelle des Abiétées permet de constater un deuxième fait important. Dans une même région, quelques espèces de chaque genre présentent un même caractère et ce caractère se retrouve dans tous les genres.

Prenons un exemple : dans la région péripacifique asiatique et américaine, les genres *Abies*, *Picea*, *Pseudotsuga*, *Tsuga* présentent, dans quelques espèces, des feuilles à grands canaux sécréteurs ($0^{mm},13$ de diamètre, au lieu de $0^{mm},04$ à $0^{mm},07$ pour les autres espèces). Ce caractère se trouve dans 7 *Abies* (sur 14), 4 *Picea* (sur 12), 3 *Pseudotsuga* (sur 6), 3 *Tsuga* (sur 7).

On peut se demander si le caractère est dû à l'influence géographique. On imagine difficilement une condition géographique commune au Japon, à l'Alaska, aux Rocheuses. On peut imaginer que les grands canaux foliaires apparaissent indépendamment des conditions géographiques, par simple mutation. Il serait alors normal que la mutation apparaisse n'importe où aussi bien dans le centre de la Chine que dans l'Himalaya ou en Europe. On ne voit pas pourquoi quelques espèces de la région péripacifique posséderaient seules ce privilège. Une seule hypothèse répond aux diverses

objections : un ancêtre commun (ce que j'ai appelé un *Priscopinus* [1]) aurait eu une espèce à grand canaux foliaires, ancêtre des espèces péripacifiques à grands canaux.

L'ensemble des Abiétées serait polyphylétique, chaque grand phylum passant de genre en genre.

D'autres exemples permettent d'envisager une hypothèse analogue. La forme de la section de la feuille chez les Abiétées présente deux types : l'un fréquent dans lequel le bord de la feuille est arrondi, l'autre où ce bord est aigu et plus ou moins recourbé vers la face inférieure. Ce type ne se trouve que dans des espèces chinoises : dans 6 *Abies* (sur 10), les 3 *Pseudotsuga*, 5 *Tsuga* (sur 7), les 5 *Keteleeria*. Il manque dans le genre *Picea*.

Un troisième exemple est fourni par une vingtaine d'espèces américaines prises dans les genres *Abies*, *Picea*, *Tsuga*. *Pseudotsuga*. Elles ont en commun une section foliaire épaisse, à bords arrondis, à petits canaux. En l'absence d'autres caractères, le seul contour de la section ne permet pas de déterminer le genre. Il y a là aussi un argument en faveur de l'hypothèse d'un ancêtre commun.

Enfin l'étude des écailles du cône montre dans les régions himalayenne, balkanopontique, europeo-africaine, l'existence d'un type cunéiforme qui se trouve dans les genres *Abies* et *Picea*. Les autres Abiétées manquent actuellement dans la région considérée. Il est intéressant de remarquer que ce même type se retrouve dans le genre *Cedrus*, dont l'aire se superpose en partie à celle des *Abies* eurasiatiques. J'ai retenu ce fait en faveur de l'hypothèse d'un ancêtre commun aux genres *Abies* et *Cedrus*.

Cette conception polyphylétique de l'évolution des Abiétées et Pinacées est nouvelle. Elle peut s'appliquer à d'autres familles très différentes. Vaviloff (1932), dans son travail sur les processus de l'évolution dans les plantes cultivées, insiste sur la présence de séries homologues dans la variation. Il cite des exemples de parallélisme des caractères dans des espèces d'un même genre et dans des genres différents de la même famille. Deux interprétations sont possibles : ou bien le caractère commun est lié au milieu et, dans une région déterminée, se manifeste dans des espèces ou des genres proche parents; ou bien ce caractère appartient à certains phylums, et est passé de genre en genre, et c'est l'hypothèse du polyphylétisme. Ce polyphylétisme implique le polytopisme des genres et peut amener à des modifications nombreuses des théories paléogéographiques.

---

[1] F. Flous, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 863.

PHYSIOLOGIE. — *Pression barométrique et résistance au froid.* Note de MM. **Jean Giaja** et **Stefan Gelineo**, présentée par M. Louis Lapicque.

La résistance physiologique au froid reposant principalement sur l'augmentation de l'intensité des combustions intraorganiques, il y a lieu de se demander comment agit la pression barométrique, et avec elle la tension de l'oxygène, c'est-à-dire du comburant, sur cette calorification qui est au service de la résistance au froid. La question n'est pas sans importance pratique, puisque, lors des ascensions dans l'atmosphère, à la dépression barométrique s'ajoute l'abaissement de la température ambiante.

Pour l'étude de la calorification dans l'air raréfié, nous avons adapté notre appareil respiratoire, construit sur le principe de l'appareil classique de Regnault et Reiset, de façon à pouvoir y produire à l'intérieur, à l'aide d'une pompe, la dépression voulue, celle-ci restant ensuite constante et la composition de l'air étant maintenue normale durant toute l'expérience. Nos expériences ont porté sur le Rat.

Le Rat, qui résiste à des températures au-dessous de 0° à la pression barométrique normale, se refroidit à la température ambiante de 17° dès que la pression est tombée à environ 600^{mm}. Lorsque la pression continue à baisser, la consommation d'oxygène diminue de plus en plus :

Rat mâle de 130^{g} (température ambiante : 17°).

Pression (mm Hg)	750	742	572	460	305	250
Oxygène consommé (cm^3 par min.)	4,119	3,934	3,594	2,289	1,797	1,550

Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par A. Mayer et Chevillard (¹) sur la Souris avec de l'air à pression normale mais à différentes teneurs en oxygène.

Tout autre est l'effet de la dépression sur les combustions si l'animal se trouve à une température ambiante assez élevée pour que les besoins de sa calorification soient couverts par sa dépense de fond. Ainsi à 32° la consommation d'oxygène du Rat précédent reste constante même lorsque la pression barométrique est tombée à 360^{mm}. Au-dessous de cette limite les combustions baissent brusquement et la limite de pression compatible avec la vie est bientôt atteinte :

(¹) *Ann. Physiol. et Physicochim. biol.*, **11**, 1935, p. 225.

Température ambiante : 32°.

Pression (mm Hg)	758	415	367	312
Oxygène consommé (cm^3 par minute)	2,741	2,699	2,916	1,855

Cette indépendance des combustions de la pression barométrique dans les limites indiquées ne s'observe que si la température ambiante est assez élevée pour qu'il n'y ait pas apparition d'hypothermie au cours de l'expérience.

D'après ce qui précède, la résistance au froid est notablement entravée déjà par une dépression correspondant à une altitude de 2000^m environ; aussi les troubles de la thermorégulation doivent-ils être comptés parmi les premiers effets de la dépression barométrique. Mais, si l'organisme est protégé contre le froid, de façon à pouvoir maintenir sa température par sa production calorique de fond (métabolisme de base), les troubles de son métabolisme énergétique n'apparaissent qu'aux fortes dépressions, correspondant à environ 6000^m, c'est-à-dire près de la limite des pressions compatibles avec la vie.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de W. Lintzel [1] qui a également étudié l'effet de l'air raréfié sur la calorification.

Remarque sur la Note de MM. Giaja *et* Gelineo, par M. **Louis Lapicque.**

Je crois utile, pour éviter des applications erronées de ces intéressantes expériences, de remarquer explicitement qu'au point de vue quantitatif tout au moins, on ne peut transposer leurs résultats à l'Homme, en raison de la différence des tailles.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Recherches sur la composition du pourpre rétinien et ses rapports avec les cellules visuelles.* Note de Mlle **Marie-Louise Verrier** et de M. **Raymond Pannier**, présentée par M. Louis Bouvier.

On admet actuellement une relation entre l'existence de bâtonnets dans la rétine et la présence de pourpre et son abondance [2]. Partant de là,

---

(1) *Pflüger's Archiv*, **227**, 1931, p. 693.

(2) O. Brunner, E. Baroni et W. Kleinau, *Zeitsch. f. Physiol. Chem.*, **236**, 1935, p. 257.

nous avons étudié en les comparant des solutions de pourpre de différents animaux. Nous nous sommes adressés à un Céphalopode : l'Élédone (*Eledone moschata* Leach), à un Sélacien : la Roussette (*Scyllium canicula* L.), à un Téléostéen : la Girelle (*Julis Giofredi* Risso), à un Batracien : la Grenouille (*Rana esculenta* L.). La rétine de l'Élédone ne comprend qu'une seule sorte de cellules visuelles rappelant les bâtonnets classiques. De même en est-il de la Roussette. Girelles et Grenouilles présentent deux sortes d'éléments, les uns voisins des cônes, les autres des bâtonnets, mais avec des différences très sensibles. Chez les Girelles les bâtonnets sont très longs et très minces et les cônes volumineux. Par contre ces derniers très réduits alternent chez la Grenouille avec des bâtonnets courts et trapus.

Nous avons employé les solvants classiques du pourpre (taurocholate et glycocholate de soude en solution aqueuse à 4 pour 100). Dans chaque cas nous avons pu extraire la vitamine A, des carotines-albumines.

Voici quelques détails de technique :

Recherches de la vitamine A, à l'abri de l'air : à partir de la solution de taurocholate, extraction par le chloroforme. Réaction de Carre-Price, virage au rouge par chauffage à 60° ou par addition de chloroforme gaïacolé. Réaction iodo-iodurée. Vérification spectrale.

Recherche de xanthophylle : extraction par le benzène, addition d'une quantité égale de méthanol à 90°, différenciation par addition prudente d'eau distillée.

Recherche des protéines-albumines : à partir de la solution de taurocholate débarrassée de carotonoïdes, précipitation par l'éthylol à 80°, centrifugation, extraction par l'acétone, concentration à l'étuve à 50°, donne avec l'acide sulfurique une réaction bleue fugace, puis rouge ou rouge uniquement suivant les cas. Réaction iodo-iodurée.

Séparation des pigments : par le procédé préconisé par Verne sur le carbonate de calcium.

Recherche de corps réducteurs par le réactif de Nessler et la solution cupro-potassique (méthode de G. Bertrand).

Les carotines-albumines de Grenouilles, de Roussettes, de Girelles [1] sont bleuâtres en solutions concentrées. Elles deviennent rouges sous diverses actions, la chaleur notamment. Les protéines supportant les caro-

(1) Les mélanines de l'épithélium pigmentaire de la Girelle sont d'une couleur rouge violacée qui rappelle la couleur du pourpre de l'Élédone; mais ces mélanines ne sont pas fixées sur la protéine.

tines-albumines de l'Élédone sont, en plus, accompagnées d'un pigment rouge violacé résistant à l'extraction acétonique, ce qui laisse à la protéine sa coloration rouge; nous apparentons ce pigment aux mélanines.

Nous avons comparé des solutions de taurocholate de soude dans lesquelles avaient macéré pendant 12 heures et à 5° C., d'une part, des rétines de Grenouilles obscurées pendant 12 heures et, d'autre part, des rétines de Grenouilles exposées pendant le même temps à une lumière intense. La première solution était colorée en rose pâle, la seconde en jaune très faible. Nous avons retrouvé la vitamine A dans les deux cas. Quant aux carotines-albumines, elles se sont montrées légèrement différentes, les différences portant sur la possibilité d'une dissolution partielle dans le chloroforme, la partie soluble dans le chloroforme n'étant pas un caroténoïde.

Nous sommes amenés à penser que les teintes roses, puis jaunes de rétines successivement obscurées et éclairées, proviennent d'une modification des carotines-albumines et non de la formation suivie de la destruction de la vitamine A, accompagnée de la présence de Xanthophylle, comme le prétend G. Wald (1). La vitamine A pourrait agir en temps que catalyseur d'un phénomène d'oxydation ou d'hydrolyse, qui serait à la base des différences entre les deux sortes de rétines. Chez l'Élédone, l'étude spectrophotométrique, que nous avons confiée à M. Escher-Desrivières, de solutions de pourpre avant et après extraction de la vitamine A a donné des courbes de transparence comparables (les seules différences correspondaient à l'extraction de la vitamine A); la couleur des solutions n'avait pas sensiblement varié.

Quant à l'abondance de protéines, elle nous paraît en rapport avec les caractères de l'épithélium pigmentaire et non avec la richesse en bâtonnets. Nous rapprochons ce fait d'une observation antérieure (2) : chez certains Oiseaux diurnes, tels que le Pigeon, la rétine présente des bâtonnets nombreux et volumineux et le pourpre fait défaut ou n'existe qu'en quantité infinitésimale.

---

(1) *Nature*, 137, 1935, p. 790; *J. Gen. Physiol.*, 19, 1935, p. 351.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 121, 1936, p. 383.

ÉLECTROPHYSIOLOGIE. — *Influence de la suppression des électrolytes, dans les liquides de conservation, sur les valeurs des paramètres de l'excitabilité et sur la résistance au courant galvanique du nerf moteur de* Rana esculenta. Note de MM. **Jean Régnier** et **André Quevauviller**, présentée par M. Louis Lapicque.

L'un de nous (¹) a proposé, pour déterminer l'activité relative des solutions anesthésiques locales, de comparer les pourcentages de la baisse de la chronaxie des troncs nerveux, moteurs ou sensitifs, produite sous l'influence de ces solutions. Une des conditions primordiales pour obtenir des résultats précis consiste à ne faire agir la solution anesthésique qu'après une franche stabilisation des paramètres observés. Cette stabilisation s'obtient aisément par séjour de la préparation, pendant une heure environ, après la dissection, dans le liquide de Ringer.

Le désir d'étudier, non plus seulement sur la cornée (²) mais aussi sur les fibres nerveuses, l'activité de nouveaux sels des bases anesthésiques locales, et l'obligation où nous étions, dans ces essais, d'éviter la présence de tout anion étranger au sel, nous ont amenés à écarter l'utilisation du liquide de Ringer. Nous avons ainsi cherché à obtenir une stabilisation du nerf dans des solutions privées d'électrolytes.

Après avoir vérifié l'impossibilité de maintenir l'irritabilité du nerf en eau distillée, inexcitabilité rapide, nous avons étudié l'influence de solutions d'urée, $14^{g},9$ pour 1000, de saccharose 85^{g} pour 1000, et de glucose $44^{g},7$ pour 1000 isotoniques au sang de grenouille, et à $pH = 6,0$.

Dans ces essais, où nous réalisions d'abord, en solution de *Ringer*, la stabilisation des paramètres, et où nous faisions agir ensuite, seulement sur le tronc nerveux, la solution privée d'électrolytes, nous avons obtenu les résultats suivants :

Sous l'influence des solutions privées d'électrolytes, la chronaxie baisse, le voltage rhéobasique s'élève, mais la résistance au courant galvanique augmente dans de telles proportions, que l'intensité rhéobasique décroît considérablement; chronaxie et intensité rhéobasique varient donc dans le même sens. Du fait de ces variations, la valeur de l'excitabilité,

---

(¹) J. Régnier, *Thèse Doct. Méd.*, Paris, 1929.

(²) J. Régnier et R. David, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1428; J. Régnier, R. Delange et R. David, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 591.

conçue selon H. Lassalle et L. Lapicque [1] comme l'inverse de l'énergie électrique dépensée pour déclencher l'excitation, s'élève. Ces phénomènes, qui se produisent dans les premières minutes après l'application, sont communs aux trois solutions. Dans la suite, cependant, on constate des différences. La préparation soumise à l'influence de l'urée présente une variation régulière de ses paramètres (baisse régulière de la chronaxie, puis remontée) qui indique, dans les conditions de nos essais, l'intervention non seulement du manque d'électrolytes, mais encore celle d'une action toxique. Les préparations soumises à l'influence du glucose et du saccharose présentent, assez rapidement (10 à 20 minutes) une stabilisation nette de leurs paramètres, stabilisation qui se maintient, particulièrement pour le glucose, pendant 4 à 6 heures, durée très suffisante pour l'étude d'une action pharmacodynamique. Soumise à nouveau à l'action d'une solution saline équilibrée, la préparation ainsi stabilisée, en solutions sucrées, retrouve peu à peu son excitabilité de départ. Il ne semble donc pas y avoir lésion du tissu.

Si nous comparons enfin les valeurs de la résistance, qui caractérisent les deux périodes de stabilisation, la première en solution de Ringer, la seconde en solutions isotoniques, sans électrolytes, on voit que la résistance du nerf est toujours environ 10 fois plus grande dans la seconde période que dans la première.

Ces constatations présentent, comme nous l'a fait remarquer L. Lapicque, un intérêt certain au point de vue non seulement des conceptions du fonctionnement du nerf, mais de celles de la constitution du protoplasme nerveux.

Mlle L. Fandard [2] a obtenu des résultats assez faciles à concilier avec les nôtres. Nos essais apportent cependant la preuve, d'une part qu'on n'assiste pas, dans les conditions de nos recherches, à une perte d'excitabilité, comme tendaient à le montrer les essais effectués avec le chariot d'induction, mais au contraire à une augmentation d'excitabilité, d'autre part que cette variation tend vers une limite suffisamment stable pour que nous puissions effectuer des essais pharmacodynamiques sur le nerf ainsi stabilisé [3].

---

(1) J. Régnier et A. Quevauviller, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 912.

(2) *Mémoire pour le diplôme d'études supérieures de Physiologie*, Paris, 1909.

(3) Pour les indications bibliographiques complémentaires, nous renvoyons à une publication ultérieure.

Nous présentons, dans le tableau suivant, un de nos essais : expérience du 7 octobre 1935. *Rana escul* ♀, poids : 32^g; température du laboratoire : 19°. Nerf sciatique droit isolé à 15^{h}30, et conservé en liquide de Ringer.

Heures.	Rhéobase. Volts.	Rhéobase. Micro ampères.	Chronaxie. Millièmes de seconde.	Résistance. Milliers d'ohms.	Excitabilité. $1 \times 10^3/R(2i)^2\tau$.
16^{h}30^m	0,38	1,23	0,52	65	4,9
16.40	0,38	1,23	0,52	65	4,9
16.45	Le liquide de Ringer est remplacé par la solution de glucose à 44,7 p. 1000, pH 6,0				
16.50	0,60	0,69	0,36	205	7,14
17	0,86	0,42	0,29	500	9,80
17.10	0,86	0,37	0,28	565	11,50
17.20	0,89	0,37	0,27	585	11,50
17.30	0,86	0,35	0,28	600	12,10
17.40	0,94	0,37	0,27	615	11,0
17.50	0,94	0,37	0,28	615	10,6

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Différence d'action des polypeptides suivant leur mode d'introduction dans l'organisme.* Note de M. **Richard Jahiel** et Mme **Simone Delauney**, présentée par M. Antonin Gosset.

Notre but a été de préparer des produits débarrassés de toute protéine. Nous avons mis au point la technique suivante [1] :

Les organes prélevés immédiatement après la mort de l'animal sont soumis à une digestion chlorhydro-pepsique dans un milieu de pH = 2. Après 15 heures, l'action diastasique est arrêtée par chauffage à 80°. Après traitement à l'éther qui procure une solution limpide, on vérifie que le liquide ne renferme plus d'albumine vraie. Les polypeptides sont alors précipités par addition d'acide phosphotungstique, et le complexe obtenu est séparé par centrifugation, puis décomposé par l'eau de baryte, qui laisse, d'une part : un abondant précipité de phosphotungstate de baryum; d'autre part : une solution claire contenant les polypeptides; on se débarrasse du baryum par un courant de CO^2, puis par quelques gouttes d'acide sulfurique dilué. Pour purifier ces polypeptides, il suffit de recourir à une nouvelle précipitation phosphotungstique suivie d'un autre traitement à la baryte.

Suivant cette méthode, nous adressant à des organes ou tissus variés :

---

[1] Après plusieurs essais infructueux de la méthode de Sivori, préconisée ensuite par P. Étienne Martin.

cerveau, foie, estomac, muscle, nous avons préparé plusieurs séries de polypeptides de cobaye, de lapin, de chien. Ces solutions, toujours titrées d'après leur teneur en azote, concentrées à divers titres et amenées à l'isotonie par addition de NaCl en quantité déterminée, ont servi pour toute notre expérimentation.

Nous avons procédé à deux séries de recherches :

1° Répétant sur un chien les expériences de P. Duval et L. Binet, nous avons observé, grâce à l'injection déchaînante effectuée 15 jours après l'unique injection préparante, les mêmes lésions pulmonaires décrites par ces auteurs.

2° Pratiquant des injections journalières, intraveineuses ou sous-cutanées, de polypeptides à dose diluée (au total de 500 à 800^{mg} en azote répartis sur une période de 3 à 4 semaines), chez deux lapins et un chien, nous avons pu constater un accroissement très sensible de la polypeptidémie qui est passée, suivant les cas, de 10 à 50^{mg} pour 1000, de 14 à 64^{mg} pour 1000, de 12 à 63^{mmg} pour 1000, soit une augmentation respective de 400 pour 100, 367 pour 100, 425 pour 100. Aucun phénomène décelable n'a pu être constaté chez ces animaux que nous avons sacrifiés par la suite pour des préparations ultérieures de polypeptides.

Les résultats ont été les mêmes, que l'on ait employé les polypeptides spécifiques de l'animal lui-même ou des produits provenant d'animaux d'espèce différente.

Il ressort de nos expériences que la toxicité des polypeptides est tout à fait différente suivant leur mode d'introduction dans l'organisme. Elle est nulle si l'on réalise de petites injections répétées journalières, elle est très importante si l'on se place dans les conditions de l'anaphylaxie expérimentale.

Les phénomènes d'auto-sensibilisation aux polypeptides de nos tissus présentent le caractère particulier de réaliser une intoxication avec des produits normaux endogènes de l'organisme. L'un de nous a publié les premiers exemples d'autosensibilisation en 1933 à propos des accidents d'intoxication menstruelle chez la femme.

La constatation que nous avons faite de l'existence de ces phénomènes d'auto-sensibilisation, au sang menstruel d'une part, aux polypeptides de nos tissus, d'autre part, permet d'entrevoir un nouveau chapitre intéressant de pathologie générale. D'autres processus de même ordre existent peut-être qui permettraient dans l'avenir d'interpréter sous un angle nouveau certains états morbides.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Répartition du titane dans les organes de l'Homme.* Note (1) de MM. **Louis-C. Maillard** et **Jean Ettori**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dosage du titane au dix-millième de milligramme par notre méthode des captures a permis d'établir (2) la présence constante de cet élément chez plusieurs espèces de Mammifères, considérées collectivement en tant que groupe zoologique. Ce premier point acquis, nous nous sommes attachés particulièrement à l'étude de l'Homme.

Nos déterminations précédentes comprenaient bien déjà quelques échantillons empruntés à l'espèce humaine; nous avions choisi les tissus homologues de ceux où Ti était resté indécelable, avant nos recherches, chez les Mammifères en général. Nos résultats ne laissaient aucun doute : sang total, $2^{\gamma},3$ à $3^{\gamma},1$; hémisphères cérébraux, $1^{\gamma},7$; muscle strié, $4^{\gamma},4$ à $8^{\gamma},1$.

Mais nous désirions une première vue d'ensemble sur la *répartition du titane dans les principaux organes* de notre espèce. Le tableau ci-dessous comprend une série de prélèvements faits simultanément chez un homme d'une cinquantaine d'années avec les soins les plus attentifs pour éviter toute contamination par des poussières extérieures.

	Ti en γ pour 100g de substance fraîche.		Ti en γ pour 100g de substance fraîche.
Muscle strié	8,1	Intestin grêle	1,7
Muscle cardiaque	2,3	Foie (parenchyme)	3,0
Cerveau (hémisphères)	1,7	Pancréas	2,9
Cervelet	4,3	Rein (parenchyme)	1,5
Bulbe et moelle	1,8	Rate	11,0
Tendons (Achille, fléchisseurs)	5,5	Moelle osseuse rouge	1,9
Cartilage (costal)	5,0	Surrénales	10,0
Peau (région dorsale)	2,4	Thyroïde	8,7
		Testicules	2,7

L'intestin avait été soumis à une détersion soignée de la muqueuse, au moyen d'eau chlorurée isotonique : l'échantillon ainsi préparé ne renfermait manifestement pas de souillures titanifères.

Nous nous étions posé la question de savoir si les tractus conjonctifs

(1) Séance du 4 mai 1936.

(2) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 594 et 1459.

qui pénètrent divers organes seraient susceptibles de modifier notablement la teneur attribuable au parenchyme spécifique de ces organes, et nous avons analysé diverses formations riches en tissu conjonctif : peau, tendons, cartilage. Ces échantillons n'ont rien révélé de particulier quant à leur teneur en titane.

L'interprétation du tableau exigerait une grande prudence. S'il est vrai, par exemple, que c'est la rate qui a donné la proportion de Ti la plus élevée, il ne faudrait pas se hâter d'en conclure à un certain parallélisme entre le titane et le fer : cette impression ne serait pas corroborée par les chiffres du sang, du foie, de la moelle rouge des os. Nous préférons donc ne pas nous aventurer dans le domaine des commentaires, et nous tenir, jusqu'à plus ample documentation, sur le terrain des faits.

MICROBIOLOGIE. — *Sur une résistance aux colorations de certains corps microbiens acquise par chauffage dans le lait.* Note de M. **Gustave Guittonneau** et de Mlle **Jeanne Brigando**, présentée par M. Emmanuel Leclainche.

Lorsqu'on examine au microscope, sur frottis rapidement colorés par le bleu de méthylène, des laits microbiens qu'on vient de soumettre à un fort chauffage (1 heure à 100° ou 20 minutes à 120°), on constate que beaucoup de microorganismes contenus dans ces laits, et notamment de ferments lactiques, ont résisté à l'action du colorant et forment des images blanches sur le fond teinté des tableaux microscopiques. Si, d'autre part, avant de les traiter au bleu de méthylène, on a lavé les préparations à l'acide acétique dilué, les mêmes microbes apparaissent normalement colorés en bleu, comme dans le cas d'un lait non chauffé.

Les *images blanches* ainsi définies avaient retenu l'attention de l'un de nous dès 1932 [1], mais il restait à les interpréter. Dans ce but, nous avons étudié l'influence qu'exercent sur leur apparition trois facteurs présumés fondamentaux.

a. Nature des cellules microbiennes. — Différentes souches microbiennes de notre collection et deux provenant de l'Institut Lister de Londres (*B. subtilis* et *B. megatherium*) étaient rajeunies par culture de 24 heures en

[1] Observations inédites de G. Guittonneau, J. Keilling et Mlle Ch. Deguy.

lait stérilisé. Les microbes de ces cultures étaient plusieurs fois lavés à l'eau distillée, par centrifugation, puis incorporés à du lait cru qu'on examinait aussitôt au microscope sur frottis colorés par quelques secondes de contact avec une solution aqueuse à 1 pour 100 de bleu de méthylène.

Toutes les souches mal colorées à ce premier examen (certains types de Monilias et d'Oïdiums) ont été éliminées de nos recherches. Les tubes de lait renfermant les autres microbes, dont la coloration initiale ne laissait rien à désirer, étaient chauffés puis examinés à nouveau toujours suivant le même protocole expérimental. A ce deuxième examen, les observations suivantes ont été relevées :

Sur 11 souches de ferments lactiques du genre *Streptococcus* [O. Jensen [1]], 7 ont donné irrégulièrement et 4 régulièrement des images blanches. Les dernières comprenaient une souche de *Sc. thermophilus* et 3 de *Sc. cremoris*, retenues comme types pour nos études ultérieures. Les images blanches de certains éléments présentaient quelquefois un très petit point de couleur foncée (*Sc. thermophilus*) et l'image d'une même chaînette pouvait comprendre des éléments blancs et d'autres bleus (*Sc. cremoris*).

Parmi 18 souches de ferments lactiques du genre *Thermobacterium* (O. Jensen), nous n'en avons trouvé que 2 donnant irrégulièrement et 3 régulièrement des images blanches. Comme type de ces dernières nous avons retenu une souche de *Tb. helveticum*.

Deux souches de *B. coli* essayées ont donné des images blanches tandis que de telles images n'ont pu être obtenues ni avec *B. subtilis* (2 souches), ni avec *B. megatherium* (2 souches).

La formation des images blanches est donc en rapport avec la nature ou un certain état, non encore défini, des cellules microbiennes.

b. Réactions propres de certains constituants du lait au cours du chauffage. — Notons tout d'abord que nos microbes types ne nous ont jamais fourni de bonnes images blanches après chauffage dans du lait préalablement stérilisé ou simplement maintenu pendant une heure à 100°. Certains produits de l'altération thermique des constituants du lait semblent donc devoir apparaître en présence de cellules microbiennes sensibles pour que le phénomène étudié puisse se réaliser.

Ces produits proviennent d'ailleurs des complexes phosphocaséinatiques du lait car :

1° nous n'avons jamais observé d'images blanches après chauffage des

(1) *The lactic acid Bacteria*, p. 129 et suivantes.

microbes types dans les lactosérums d'emprésurage desquels, comme on le sait, les paracaséinates et les phosphates colloïdaux de calcium sont éliminés par le caillage;

2° nous avons par contre obtenu des images blanches des mêmes microbes après chauffage de ceux-ci dans des pseudo-solutions à pH = 6,7 du complexe caséinate de calcium + phosphate de calcium, préparées par voie synthétique, suivant la technique de Ch. Porcher (1).

Deux autres séries d'essais analogues aux précédents mais effectués en présence : *a*, de caséinates de calcium ou de sodium, et *b*, de phosphate dicalcique, ne nous ont par contre donné que des résultat indécis (*a*) ou négatifs (*b*).

c. Mode de coloration. — En colorant nos préparations par le violet de gentiane aniliné, le bleu de Unna, l'érythrosine, l'hématoxyline, nous avons pu confirmer les résultats obtenus avec le bleu de méthylène.

La fuchsine phéniquée de Ziehl nous a également donné des résultats concordant avec les précédents, mais elle faisait souvent apparaître en outre, autour des cellules, certains effets auréolaires indépendants des chauffages d'épreuves et qui ne peuvent être, sans études nouvelles, assimilés au phénomène que nous avons étudié.

En s'en tenant à ce dernier on voit qu'il est, dans une très large mesure, indépendant de la méthode de coloration adoptée. Il perd d'ailleurs toute sa netteté lorsqu'on prolonge beaucoup (plusieurs heures) l'action des colorants quels qu'ils soient.

Conclusion. — La chromorésistance relative définie dans cette Note est acquise par certaines cellules microbiennes à la faveur d'une première altération thermique des complexes phosphocaséinatiques du lait cru.

MICROBIOLOGIE. — *Existence en France du virus murin de la chorio-méningite lymphocytaire.* Note de M. **Pierre Lépine** et Mlle **Valentine Sautter**, présentée par M. Félix Mesnil.

Des souris blanches (stock de l'Institut Pasteur, provenant de fournisseurs divers), ayant reçu par voie cérébrale un matériel expérimental (sérum de rougeoleux), ont présenté à plusieurs reprises des troubles plus ou moins marqués, accompagnés de l'existence, dans leur névraxe, de

(1) *Le lait au point de vue colloïdal*, p. 350.

lésions d'un type particulier. Toutefois l'absence de résultats obtenus sur d'autres lots de souris inoculées dans les mêmes conditions et surtout l'existence de lésions analogues, quoique d'un type plus atténué, rencontrées chez les animaux témoins faisant partie du stock originel, ont montré qu'il s'agissait en l'occurrence de lésions causées, non par le matériel inoculé, mais par un virus parasitant à l'état latent les souris de l'élevage incriminé. Après quelques essais et avec certains artifices expérimentaux, il a pu être isolé un virus que nous entretenons depuis plusieurs mois au laboratoire. Les souris, inoculées par voie cérébrale, présentent régulièrement une infection à symptomatologie nerveuse qui détermine la mort le 7e ou le 8e jour. Le névraxe et les organes sont dénués de germes cultivables; l'encéphale, le foie, le poumon, le sang sont virulents. Le névraxe des souris ayant succombé offre un tableau caractéristique, constitué par une infiltration intense des plexus choroïdes à prédominance lymphocytaire, accompagnée de méningite, principalement des septums, et de lésions encéphalitiques d'intensité variable. Il existe également des lésions hépatiques, constituées par des foyers d'infiltration, et presque constamment des lésions pulmonaires revêtant l'aspect d'une broncho-pneumonie exsudative. Le virus se montre faiblement pathogène pour les rats et les cobayes; il ne détermine pas de maladie apparente chez le lapin. Les singes (*Macacus cynomolgus*), inoculés par voie cérébrale, présentent, après une incubation d'une semaine, une méningite fébrile curable, avec envahissement du liquide céphalo-rachidien par un nombre considérable de lymphocytes. Pendant la période fébrile, le virus est présent en abondance dans le liquide céphalo-rachidien et le sang; il persiste dans l'encéphale à la défervescence. Les lésions névraxiques chez le singe, du même type que celles observées chez la souris, sont essentiellement choroïdiennes et méningées, avec infiltration lymphocytaire et exsudation.

Des recherches *in vitro* montrent que le virus est très résistant au froid, à la glycérine et à la dessiccation.

L'ensemble de nos constatations rappelle d'une manière frappante les observations similaires qui ont été faites aux États-Unis et en Angleterre, où des virus analogues ont été isolés, soit à partir de l'encéphale d'animaux [singes : Armstrong et Lillie (1); souris : Traub (2)], soit à partir du

(1) *Pub. Health Rep.*, **49**, 1934, p. 1019.
(2) *Science*, **81**, 1935, p. 298.

liquide céphalorachidien de malades [Findlay, Alcock et Stern (1), Mac Nair Scott et Rivers (2)] présentant un symptôme méningitique lymphocytaire aigu, l'identité de ces divers virus paraissant bien établie.

Nous avons étudié les virus américain et anglais de chorio-méningite lymphocytaire (3) comparativement au virus que nous avons isolé : bien que le tableau de la maladie et les lésions histo-pathologiques présentent quelques différences, la ressemblance entre la souche française et les souches anglo-saxonnes est évidente. De plus, le sérum de lapins (4) ayant reçu par voie sous-cutanée ou péritonéale plusieurs injections de virus parisien neutralise les souches anglo-saxonnes, et réciproquement. Le sérum de lapins neufs ou n'ayant reçu qu'une seule injection virulente ne présente pas cette propriété. Nous devons donc considérer qu'il existe une parenté extrêmement étroite, sinon une similitude complète, entre le virus que nous avons isolé et ceux qui, trouvés dans des conditions analogues, se montrent, en Angleterre et en Amérique, pathogènes pour l'homme. Nous pensons que le virus parisien de la chorio-méningite lymphocytaire murine est probablement responsable de certaines infections humaines observées en France et revêtant le type de méningite lymphocytaire curable, dont l'individualité clinique est bien établie (4) et dont l'étiologie est jusqu'ici restée obscure (5).

IMMUNOLOGIE. — *De la nature de l'immunité chez les lapins vaccinés contre l'épithélioma.* Note (6) de MM. **Alexandre Besredka** et **Ludwik Gross**, présentée par M. Antonin Gosset.

Dans le sarcome de la souris et surtout dans l'épithélioma du lapin, c'est l'enveloppe cutanée qui occupe, comme nous l'avons montré, une place à part au milieu des autres organes, tant au point de vue de la réceptivité que de l'immunité.

---

(1) *The Lancet*, 230, 1936, p. 650.

(2) *Journ. Exp. Med.*, 63, 1936, p. 397.

(3) M. G. M. Findlay a bien voulu nous remettre les souches anglaise et américaine entretenues dans son laboratoire. Nous l'en remercions chaleureusement.

(4) Voir à ce sujet le travail de Y. Boquien, *La méningite lymphocytaire curable* (*Thèse de Paris*, 1933).

(5) Des recherches ultérieures montreront si le sérum des malades ayant été atteints de méningite lymphocytaire présente un pouvoir neutralisant pour notre virus.

(6) Séance du 20 avril 1936.

Aussi y avait-il lieu de se demander, par analogie avec ce que nous apprîmes pour le charbon, si l'immunité anti-épithéliomateuse active, consécutive à la cutivaccination, ne s'effectuait pas, elle aussi, sans participation d'anticorps, c'est-à-dire si cette immunité n'était pas locale.

Pour nous en assurer, nous n'avions qu'à procéder par exclusion, c'est-à-dire voir si le sérum de nos animaux cutivaccinés, en possession d'une solide immunité acquise, ne renfermerait pas des anticorps.

Dans les expériences visant à conférer l'immunité au moyen des sérums, les auteurs (¹) se sont adressés soit à des animaux préparés avec des organes normaux ou avec des émulsions de tumeurs hétérologues, soit à des animaux n'ayant pas réagi à l'inoculation ou devenus réfractaires après l'opération ou la résorption de petites tumeurs. Les résultats de ces expériences ont été des plus contradictoires. D'ailleurs *l'immunité* des animaux en question ne saurait être comparée à l'immunité spécifique de nos lapins que nous avions précédemment solidement vaccinés contre l'épithélioma.

Nos lapins cuti-immunisés étaient saignés, puis leurs sérums étaient essayés, en même temps que les sérums des lapins neufs, au point de vue de leur pouvoir préventif. Suivant le cas, les sérums étaient injectés la veille ou en même temps que l'émulsion tumorale; dans ce dernier cas, les mélanges étaient maintenus pendant deux heures à l'étuve et, souvent, pendant deux autres heures au laboratoire. Dans une série d'expériences, le sérum à éprouver fut injecté directement dans l'épaisseur même de la tumeur.

Pour avoir la certitude que les lapins vaccinés, fournisseurs de sérum, étaient sûrement doués d'immunité active au moment de la saignée, nous avions soin de les éprouver séance tenante, chaque fois que cela pouvait se faire, par une inoculation d'épithélioma sous ou dans la peau.

Voici, à titre d'exemple, une de ces expériences parmi les plus récentes :

Le sérum et les organes, cerveau et rate, employés dans cette expérience provenaient d'un lapin (nº 12) qui fut vacciné par la voie intracutanée le 26 avril 1935; il fut réinjecté dans la suite, également dans la peau, le 2 et le 27 juillet de la même

(¹) Clowes, *Bull. Johns Hopkins Hosp.*, 16, 1905, p. 130; Leyden et Blumenthal, *Deutsch. med. Woch.*, 36, 1902, p. 637; Lewin, *Med. Klin.*, 31, 1922, p. 983; Lumsden, *Amer. Journ. Cancer*, 15, nº 2, 1931, p. 563; Kross, *Journ. Cancer Res.*, 6, 1921, p. 25; Rohdenburg, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 14, 1916-1917. p. 167; Uhlenhuth, *Med. Klin.*, 37, 1912, p. 1496; Jensen, *Zentr. f. Bakter.*, 34, 1903, p. 28 et 112; Sticker, *ibid.*, 4, 1906, p. 227; Collier et Cohn, *ibid.*, 35, 1932, p. 641; Besredka et Gross, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1217.

année; puis, une troisième fois, le 13 février 1936, cette fois-ci sous la peau. Bien que recevant chaque fois des doses massives d'épithélioma, le lapin demeurait toujours réfractaire. Le 20 mars 1936, on le saigna partiellement : son sérum, mélangé à une émulsion d'épithélioma, fut injecté à un animal neuf; il n'a pas empêché l'éclosion d'une tumeur. Le 3 avril 1936, ce lapin (n° 12) fut saigné à blanc; nous prélevâmes aussi la rate et le cerveau. L'expérience dont les détails suivent a été faite le 4 avril.

Lapin (n° 12) reçoit sous la peau un mélange de 6^{cm^3},5 de sérum du lapin (n° 12) et de 4^{cm^3} d'émulsion de la tumeur épithéliomateuse, après deux heures et demie de contact à l'étuve (38° C.).

Lapin n° 73 est injecté dans les mêmes conditions que le lapin n° 72.

Lapin n° 74 reçoit un mélange de cerveau du lapin n° 12 et de 4^{cm^3} d'émulsion de tumeur épithéliomateuse, après deux heures et demie de contact à l'étuve (38° C.).

Lapin n° 75 reçoit sous la peau un mélange de rate du lapin n° 12 et de 4^{cm^3} d'émulsion de tumeur épithéliomateuse, après deux heures et demie de contact à l'étuve (38° C.).

Lapin n° 76 reçoit sous la peau 4^{cm^3} de même émulsion épithéliomateuse, après deux heures de séjour à l'étuve (38° C.).

Cinq à huit jours plus tard, chez tous ces lapins il a été constaté des tumeurs sous-cutanées caractéristiques; ces tumeurs évoluèrent dans la suite chez tous les animaux en expérience, sans distinction, de la même façon.

Dans une autre expérience, le sérum (9 à 12^{cm^3}) fut injecté à trois lapins directement dans l'épaisseur des tumeurs déjà formées et, tout autour de celles-ci, les tumeurs continuèrent à se développer tout comme chez les témoins.

Le lapin a donc beau être solidement vacciné contre l'épithélioma, son sérum, pas plus que son cerveau ni sa rate, ne possède aucun pouvoir préventif. Il reste donc à conclure que l'immunité, active spécifique, si facile à réaliser à volonté par la voie intracutanée, qui met l'animal à l'abri de l'inoculation de l'épithélioma en n'importe quel point de l'organisme, s'élabore sans participation d'anticorps; cette immunité est donc cellulaire ou, d'après notre définition, de nature locale.

A 16^h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^h30^m.

E. P.